

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Estudio experimental de la gasificación de *char* de pirólisis de lodos de EDAR

Autor

VÍCTOR RUIZ ÁLVAREZ

Titulación

Ingeniería Técnica Industrial, especialidad en Química Industrial

Proyecto Fin de Carrera realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos
del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Director: Noemí Gil Lalaguna

Ponente: Dr. José Luis Sánchez Cebrián

Diciembre 2013

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los lodos o fangos de EDAR son el residuo producido en las Estaciones de Depuración de Aguas Residuales durante las sucesivas etapas del tratamiento de los vertidos procedentes de zonas urbanas o de aguas residuales de composición similar a éstas.¹ Estos lodos son normalmente líquidos, con una concentración en sólidos que varía entre el 0,25 y 12% en peso, dependiendo del método aplicado durante la depuración de las aguas.² El residuo final es una mezcla de los lodos que se generan en las etapas de decantación primaria (sedimentación de los sólidos orgánicos e inorgánicos en suspensión) y secundaria (biodegradación de la materia orgánica por la acción de microorganismos).^{1,3} Además de la materia orgánica e inorgánica, el lodo contiene cierta cantidad de componentes tóxicos que pueden generar tanto problemas ambientales como sanitarios. Entre estos contaminantes se incluyen los metales pesados (como zinc, cobre, níquel, cadmio, mercurio o plomo), con un alto potencial de acumulación en las cadenas tróficas; nitrógeno y fósforo que, en caso de mal tratamiento y vertido de los lodos, pueden ocasionar problemas de eutrofización en las aguas superficiales y subterráneas; contaminantes orgánicos persistentes (como pesticidas, disolventes industriales, colorantes, etc.) y microorganismos patógenos (bacterias, virus, hongos, etc.).⁴ Por ello, para garantizar una correcta gestión de los lodos sin poner en peligro el medio ambiente ni la salud humana, es necesario llevar a cabo alguna etapa de estabilización.⁵ Entre estos tratamientos de estabilización se encuentran el compostaje, la sedimentación, la digestión, etc.^{5, 6}, siendo este último el método más empleado en las grandes y medianas EDAR.⁷

En los últimos años la producción de lodos de EDAR ha aumentado considerablemente a causa del incremento en el número y capacidad de las estaciones depuradoras, en cumplimiento de la Directiva del Consejo de la Unión Europea 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991.⁴ En el caso de España, los datos del Registro Nacional de Lodos del Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino (MARM) indican que la producción de los mismos se incrementó un 41% en el periodo 2000-2009.⁸ Por esta razón, la correcta gestión de los lodos de forma económica y medioambientalmente segura se ha convertido en un aspecto importante en la actualidad. Las principales vías de eliminación y/o reutilización de los lodos de depuradora son, en la actualidad, su aplicación en agricultura como fertilizante, la incineración y en última instancia, el depósito en vertedero.⁹⁻¹³ Sin embargo, a raíz de los problemas sanitarios y ambientales que surgen de la aplicación de estas técnicas, el aprovechamiento de la energía contenida en el lodo mediante la aplicación de procesos termoquímicos se plantea como una interesante alternativa para su gestión.² La gasificación es uno de estos procesos termoquímicos y es en el que se centra el presente trabajo.

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un material carbonoso se convierte en un gas combustible en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua). El producto principal de la gasificación es el gas, compuesto por H_2 , CO , CO_2 , N_2 (en caso de gasificar con aire) e hidrocarburos ligeros (CH_4 , C_2H_n ...) en diferentes proporciones según las condiciones de operación.² Junto a él se genera también un residuo sólido y una mezcla de vapor de agua y compuestos orgánicos condensables (alquitranes o *tar*), que abandonan el reactor junto con el gas.

En la gasificación con aire se produce un gas con escaso poder calorífico (4-7 MJ/m³N) debido al efecto de dilución del N_2 presente en el aire, mientras que la gasificación con vapor de agua o con O_2 puro genera un gas libre de N_2 y, por tanto, con un poder calorífico mucho mayor (10-18 MJ/m³N). No obstante estos dos últimos procesos conllevan un coste más alto, tanto por la obtención del O_2 puro como por el aporte continuo de energía que se requiere cuando se gasifica con vapor de agua, ya que el proceso es globalmente endotérmico. Un método para solucionar la endotermicidad propia de la gasificación con vapor de agua es alimentar junto al vapor de agua cierta cantidad de O_2 puro (o aire para abaratar costes), convirtiendo así el proceso en autotérmico gracias a la energía desprendida en la combustión parcial del material.^{14, 16} Esta alternativa es el objeto del estudio experimental realizado en el presente trabajo.

Uno de los principales problemas que presenta la tecnología de la gasificación de biomasa es la formación de alquitranes durante el proceso. La definición más ampliamente aceptada es la que define los alquitranes como todos aquellos compuestos orgánicos más pesados que el benceno, sin tener en cuenta el hollín ni el *shoot*. La presencia de alquitrán en el gas de gasificación es indeseable debido a su facilidad para condensar, formar aerosoles y polimerizar en estructuras más complejas, causando así problemas en los equipos en los que se vaya a utilizar el gas.¹⁷ Por tanto, para aprovechar el gas producto de la gasificación, resulta necesario eliminar o al menos reducir la cantidad de alquitranes presente en el gas. Los métodos disponibles para la eliminación de los alquitranes se dividen en dos grupos: métodos primarios (medidas tomadas dentro del gasificador para producir un gas lo más limpio posible) y métodos secundarios (tratamientos de limpieza posterior del gas).

Entre los métodos primarios se incluye una apropiada selección de las condiciones de operación (temperatura, agente gasificante, tiempo de residencia, etc.).¹⁷ En la literatura existe una gran cantidad de estudios acerca de la influencia de estos parámetros tanto en la formación de alquitranes como en la calidad del gas producto de la gasificación de distintos tipos de biomasa.¹⁴⁻³⁴ De forma general, para conseguir una alta conversión del carbono contenido en la biomasa y un bajo contenido

de alquitranes en el gas producto, los autores coinciden en que se debe operar a una temperatura alta, preferiblemente por encima de los 800 °C.^{14, 17, 24, 27, 33}

En el caso de la gasificación con aire o con O₂ puro, una de las variables más influyentes en el proceso es la relación estequiométrica (RE), definida como el cociente entre el O₂ alimentado y el O₂ requerido para la combustión completa de la biomasa alimentada. Los estudios demuestran que al aumentar la RE se reduce la formación de alquitranes, pero también se produce una disminución del poder calorífico del gas producto debido a la disminución de la concentración de H₂ y CO y al aumento de la proporción de CO₂.^{17, 27, 28} Otros autores han utilizado vapor de agua en sus estudios,^{15, 31, 32} obteniendo una composición del gas muy diferente, prácticamente libre de N₂ y con una proporción volumétrica de H₂ que puede llegar hasta el 50%. En este caso, el parámetro determinante en el proceso es la relación másica vapor de agua/biomasa.

Puesto que la gasificación con vapor de agua es un proceso globalmente endotérmico, requiere un aporte continuo de energía para llevarse a cabo, por lo que algunos autores han estudiado la adición de O₂ junto con el vapor de agua para proporcionar la energía necesaria a partir de la combustión parcial de la biomasa. En este caso se define un nuevo parámetro, llamado relación gasificante (RG), calculado como (kg de vapor de agua + kg de O₂)/kg de biomasa. Algunos de estos estudios muestran que la gasificación con esta mezcla gasificante produce un gas de mejor calidad y/o más limpio que en el caso de la gasificación sólo con aire o vapor, además de aumentar la eficiencia energética global del proceso.^{17, 19, 33, 34}

La pirólisis es otro de los procesos termoquímicos que permite el aprovechamiento energético de la biomasa. Se trata de la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte, dando lugar a tres fracciones distintas de productos: mezcla de gases (CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos ligeros como CH₄ y C₂H_x), un residuo sólido carbonoso (*char*) y una fracción líquida recogida tras la condensación de los vapores orgánicos y del vapor de agua desprendidos de la biomasa (*bio-oil*). Dado que el *char* resultante todavía presenta cierto contenido de carbono, puede plantearse su aprovechamiento energético a través de procesos como la combustión o la gasificación.³⁵ Éste último proceso, más concretamente la gasificación del *char* resultante de la pirólisis de lodos de depuradora, es el proceso estudiado en el presente trabajo.

Una de las principales ventajas que presenta la gasificación de *char* sobre la gasificación directa de biomasa es la menor formación de alquitranes en el proceso, dado que parte de la materia volátil de la biomasa se elimina durante la etapa de pirólisis de la que procede el *char*.³⁶ En cuanto a la influencia de las condiciones de operación, en los estudios disponibles de gasificación de *char* se observan, de forma general, las mismas tendencias que cuando se utilizan biomásas de distintos tipos. La

mayor parte de los estudios de gasificación de *char* encontrados en la bibliografía se centran en el uso de aire o vapor de agua como agente gasificante, obteniendo un gas con un elevado poder calorífico (hasta 11 MJ/m³N, dependiendo de las condiciones de operación) y apto para su uso como gas de síntesis.^{35, 37, 38}

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio experimental acerca de la influencia de la temperatura, la relación gasificante y la composición del medio gasificante (utilizando distintas proporciones de vapor de agua y O₂) en la gasificación del *char* procedente de la pirólisis de lodos de depuradora, determinando la influencia relativa de los distintos factores mediante el análisis estadístico de los resultados. Los trabajos en este campo no son muy numerosos y los que existen se centran en el uso de vapor de agua como agente gasificante, por lo que se ha creído interesante ampliar el estudio en otro medio de gasificación, en este caso mezclas de vapor de agua y aire enriquecido. Además, el *char* utilizado como materia prima procede de un material bastante distinto a la biomasa convencional, como son los lodos de depuradora, lo cual puede suponer algunas diferencias en los resultados obtenidos.

2. SISTEMA Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describen brevemente la materia prima y la instalación experimental utilizada en la realización de los experimentos. Se detalla, además, el protocolo de trabajo seguido durante la realización de los experimentos y se definen cuáles han sido los factores de estudio y las variables respuesta analizadas. Esta información se recoge más detalladamente en el Anexo B.

2.1. Materias primas

El *char* que constituye la materia prima para los experimentos de gasificación es el residuo sólido obtenido en la pirólisis de lodo de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Butarque, en Madrid, que emplea un tratamiento biológico de lodos activos para la depuración de las aguas. Los lodos resultantes se estabilizan mediante digestión anaerobia, se deshidratan mediante centrifugación y filtros banda y se someten a secado térmico. El producto resultante es un sólido granular de unos 5 mm de diámetro. El análisis elemental, análisis inmediato y poder calorífico del *char* se recogen en el Anexo B.1 (Tablas B.4, B.5 y B.6 respectivamente).

2.2. Instalación experimental

Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación a escala de laboratorio perteneciente al Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). La planta se compone de un reactor de lecho fluidizado que opera a presión atmosférica y que permite tanto la entrada en continuo de la alimentación como la salida, también en continuo, de los sólidos acumulados en el reactor. En la Figura 1 se muestra un esquema de dicha instalación.

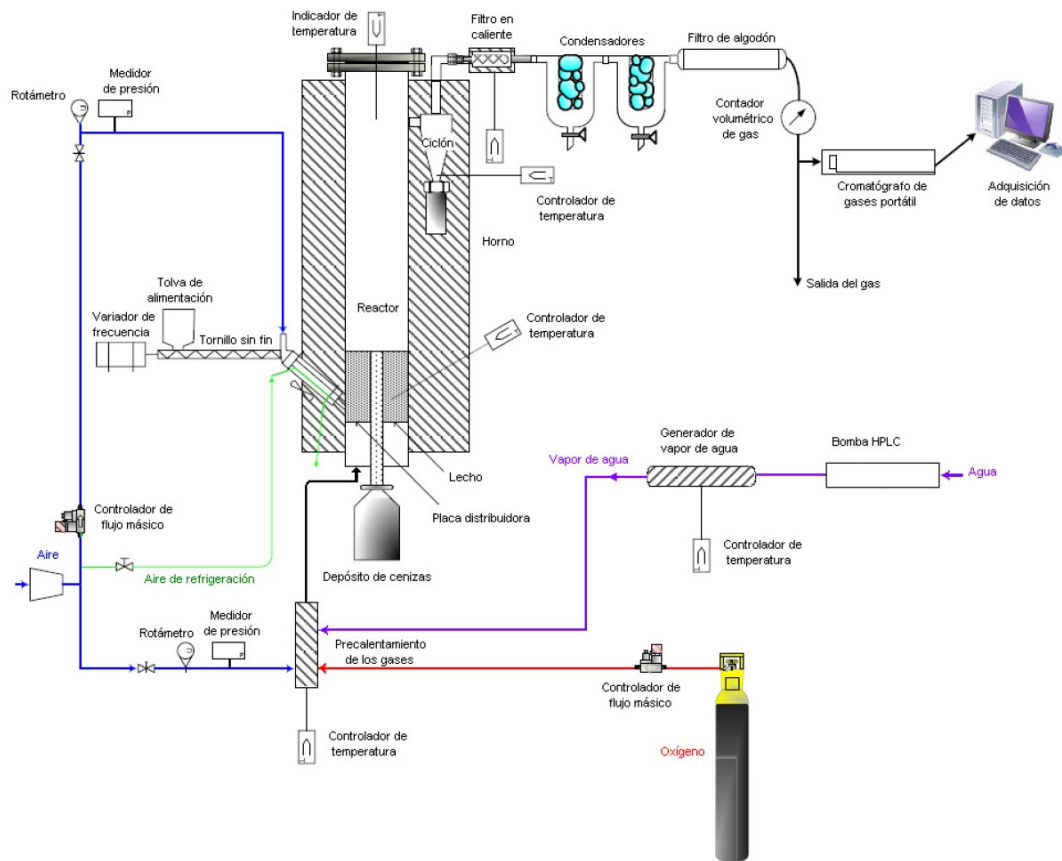


Figura 1. Esquema de la instalación experimental de lecho fluidizado.

El reactor de lecho fluidizado, construido en acero inoxidable refractario AISI 310, se encuentra dentro de un horno eléctrico que posee tres zonas independientes de calentamiento, una para cada parte del reactor: lecho, *freeboard* y ciclón. Las temperaturas en cada una de ellas se regulan mediante controladores PID.

El *char* de partida se encuentra almacenado en una tolva antes de su entrada al gasificador, la cual está provista de un tornillo sin fin que, mediante su giro, dispensa el sólido de forma continua por el interior del tubo de entrada al reactor. Para evitar la reacción del *char* antes de su llegada al lecho, este conducto está refrigerado por una corriente de aire comprimido que circula por una camisa exterior.

El agente gasificante utilizado en este trabajo han sido distintas mezclas de vapor de agua y aire enriquecido con O_2 (o simplemente aire en los casos en los que el requerimiento de O_2 era menor). Tanto el caudal de aire (que es siempre el mismo) como el caudal de O_2 (variable para tener distintas proporciones de O_2 en el medio gasificante) se regulan mediante sendos controladores de flujo másico. Además, mediante el uso de dos rotámetros, el caudal de aire se introduce al reactor por dos vías distintas: dos terceras partes entran por la parte inferior del reactor a través de la placa

distribuidora y el tercio restante se introduce junto con el sólido alimentado para facilitar su circulación a través del tubo de entrada al reactor.

La alimentación de vapor de agua requiere un sistema más complejo. Se ha utilizado una bomba HPLC para regular el caudal de agua líquida correspondiente al caudal másico de vapor necesario. El agua líquida circula a través de un tubo de acero inoxidable de 1/8" de diámetro, que se encuentra enrollado alrededor de una resistencia cilíndrica, y todo ello aislado con fibra de cuarzo para minimizar las pérdidas de calor. Gracias al contacto entre el tubo por donde circula el agua y la resistencia, el agua sale del tubo en forma de vapor.

Tanto el O₂ adicional como el vapor de agua generado se alimentan por la parte inferior del reactor junto con las dos terceras partes del aire necesario. Las tres corrientes se mezclan antes de entrar al gasificador, precalentando el O₂ y el aire para evitar la condensación del vapor de agua.

Los gases y vapores de reacción salen por la parte superior del reactor y pasan a través de un ciclón, cuya finalidad es separar y recoger las partículas sólidas que hayan podido ser arrastradas al exterior del reactor. Después, esta corriente gaseosa atraviesa un filtro en caliente, formado por un recipiente cilíndrico de acero inoxidable en cuyo interior se coloca un cartucho de celulosa capaz de retener partículas de hasta 0,8 µm.

Tras circular por el sistema de limpieza de partículas, la corriente gaseosa atraviesa el sistema de recogida de los productos condensables (principalmente agua y alquitranes). Este sistema se compone de dos condensadores colocados en serie y un filtro de algodón. En los primeros se produce el enfriamiento de los gases hasta aproximadamente los 0 °C mediante un baño de hielo introducido en la parte central de los mismos. Seguidamente, el filtro de algodón retiene la humedad y las nieblas de alquitranes que han podido ser arrastrados por la corriente de gas.

Una vez limpio y seco, el gas pasa por un contador volumétrico, que mide el volumen de gas producido (a temperatura ambiente) y se analiza su composición en un cromatógrafo de gases portátil (Micro GC).

2.3. Realización de los experimentos

El procedimiento de trabajo seguido para la realización de los experimentos es el que se detalla a continuación.

Para empezar, se introduce una cantidad perfectamente conocida de *char* en la tolva de alimentación. A continuación se calibra la frecuencia de giro del tornillo sinfín para elegir el valor correspondiente al caudal de sólido deseado (en este caso 2 g/min).

Para favorecer la fluidización del sólido alimentado desde el comienzo del experimento, antes de cerrar el reactor se introduce en él una cantidad conocida (en torno a 120 g) de cenizas de gasificación obtenidas en algún experimento anterior. Además, hubo que introducir una porción de lana de vidrio encima de la placa distribuidora para impedir que las partículas del lecho cayesen a través de sus orificios.

Se procede entonces al montaje de la instalación, pesando primero las piezas vacías que forman parte del sistema (depósito lateral, recipiente del ciclón, filtro en caliente, condensadores y filtro de algodón). Una vez pesadas, ya pueden unirse al reactor, asegurándose de cerrar bien las uniones para evitar posibles fugas de gas. La tolva de alimentación del sólido también se cierra y se une al reactor en este momento.

Una vez erradicadas las fugas de gas (si las hubiera) se procede a calentar el horno del reactor. En todos los experimentos realizados las temperaturas del *freeboard* y del ciclón se mantuvieron constantes en 800 °C y 450 °C respectivamente, a diferencia de la temperatura del lecho, que es uno de los factores de estudio. Durante el calentamiento del reactor se hace pasar N₂ a través del sistema. Antes de comenzar el experimento también deben encenderse el controlador de temperatura del filtro en caliente (con una temperatura de consigna de 450 °C en todos los experimentos) y el sistema de generación de vapor (tanto la bomba HPLC como las resistencias de evaporación de agua y de precalentamiento del aire y del O₂, ambas mantenidas a 270 °C). También debe introducirse un baño de agua y hielo picado en los condensadores.

Una vez que el horno ha alcanzado la temperatura adecuada, puede dar comienzo el experimento. Para ello deben realizarse las siguientes acciones:

- Cierre de la corriente de N₂ utilizada para el calentamiento del reactor: mediante un par de llaves de paso se cambia el flujo de N₂ por la corriente de aire que se emplea para gasificar; también debe encenderse el controlador de flujo másico del O₂ en el caso que sea necesario.
- Encendido del sistema electrónico de variación de frecuencia del tornillo sinfín y, simultáneamente, introducción del agente gasificante por la parte inferior del reactor. Esta corriente es una mezcla de aire (dos tercios del total), vapor de agua y, cuando sea necesario, O₂ puro. El tercio de aire restante se introduce junto con la alimentación de sólido, lo que ayudará a evitar el taponamiento del conducto de entrada.

- Activación de la corriente de aire que refrigera el conducto de entrada de la alimentación sólida al reactor.
- Inicio del análisis en el Micro-GC.

Durante el transcurso de los experimentos (de unos 60 minutos de duración) se toman datos de volumen de gas y temperatura del reactor cada 4 minutos aproximadamente. También debe reponerse el hielo de los condensadores con frecuencia para garantizar el buen enfriamiento del gas.

Una vez finalizado el experimento se determina la cantidad de compuestos condensables por gravimetría, es decir, por diferencia de pesada de los elementos que componen el sistema de condensación antes y después del experimento. Para extraer la muestra líquida de los condensadores se utiliza metanol como disolvente en cantidades conocidas. El contenido en agua de esta mezcla líquida se determina mediante el método de Karl-Fischer y su contenido de carbono se obtiene con el analizador de carbono orgánico total (TOC).

Cuando el reactor se ha enfriado se desmonta y, por diferencia de pesada, se determina la masa de sólidos acumulados en el depósito lateral, ciclón, filtro caliente y lecho. Finalmente, se vacía la tolva para determinar la cantidad de *char* que ha sido alimentado al sistema. Hay que tener en cuenta que, a pesar de que la frecuencia de giro del tornillo sinfín se calibra antes de realizar cada experimento, la alimentación del sólido puede fluctuar ligeramente, lo cual provoca que experimentalmente puedan obtenerse relaciones gasificantes ligeramente distintas de las teóricas.

El gran número de acciones a realizar hace que sean necesarios varios días para llevar a cabo un mismo experimento: montaje del sistema el primer día, realización del experimento durante el segundo día y por último, desmontaje y análisis de datos y muestras el tercer día.

2.4. Definición de los factores de operación y sus intervalos de estudio.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar un estudio experimental acerca de la influencia de ciertos parámetros de operación en la gasificación de *char* procedente de la pirólisis de lodos de depuradora. Según los estudios de otros autores encontrados en la literatura, la temperatura, el tipo de agente gasificante y la relación másica entre el agente gasificante y la biomasa son algunos de los factores que más afectan al proceso de gasificación.^{14-15, 17, 19, 27, 30-31, 33-35, 37, 40, 42}

El intervalo de estudio fijado para la temperatura ha sido de 770 °C a 850 °C. A pesar de que varios autores aconsejan trabajar por encima de los 800 °C en los procesos de gasificación,^{17, 35, 37} se ha decidido reducir el límite inferior de la temperatura debido a las características especiales del material utilizado, ya que su alto contenido en cenizas puede dar lugar a problemas de sinterización y aglomeración a altas temperaturas. En cuanto al tipo de agente gasificante, se han utilizado distintas mezclas de vapor de agua y aire enriquecido, debido a las ventajas que la mezcla de ambos puede suponer tanto desde el punto de vista económico como de calidad del gas.^{14, 30} El parámetro utilizado para definir las distintas composiciones de la mezcla gasificante ha sido la relación molar H₂O/O₂, que ha tomado valores de 1, 2 y 3. El tercer factor de estudio es la relación másica entre el agente gasificante y la biomasa (RG), con un intervalo de estudio comprendido entre 0,8 y 1,1 g /g *char* libre de cenizas y humedad (*daf* = *dry and ash free*), rango recomendado por Aznar y cols.³¹ con el objetivo de producir un gas más limpio y de mejor calidad.

La cantidad de agente gasificante introducida depende de la RG fijada en cada experimento. Teniendo en cuenta la composición de la mezcla gasificante deseada se pueden calcular los caudales másicos de vapor de agua y de O₂ que deben introducirse en cada caso (ver Anexo B.3). Parte del O₂ necesario para la gasificación se aporta mediante la alimentación de aire, fijándose un caudal de 0,461 LN aire/min para todos los experimentos. En lugar de añadir más aire en los experimentos que así lo requieran, el O₂ restante hasta completar el caudal total necesario en cada caso se consigue alimentando O₂ puro, consiguiendo de esta forma mantener el mismo efecto de dilución del gas producto por parte del N₂ y evitando modificar en gran medida la velocidad de fluidización.

2.5. Definición de las variables respuesta

Las variables respuesta analizadas en el presente trabajo son las siguientes:

- Distribución de productos: se obtienen tres fracciones de productos distintas: sólido, alquitranes condensados y gas:
 - El rendimiento a sólido ($\eta_{\text{sólido}}$) se calcula como la masa total de sólido que se genera por unidad de masa de *char* alimentado.

$$\eta_{\text{sólido}} = \frac{W_{\text{producto sólido}}}{W_{\text{char}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde

$W_{\text{producto sólido}}$ = masa de sólido obtenido

W_{char} = masa de *char* alimentado

- En el caso de la fracción gaseosa, su rendimiento se expresa como el volumen de gas producido en condiciones normales (m^3N) por unidad de masa de *char daf* (sin incluir el N_2 procedente del aire alimentado).
- Por último, en el caso del alquitrán se intentó determinar su rendimiento por gravimetría, es decir, restando a la masa total del líquido recogido su contenido de agua, que fue analizado mediante el método Karl Fischer (Anexo B.2.2); sin embargo, los resultados de contenido de agua en las muestras fueron prácticamente del 100% en todos los casos y apenas pudieron verse diferencias entre ellos. Por ello, se decidió aproximar la masa de alquitrán a su masa de carbono (determinada mediante el analizador de carbono orgánico, Anexo B.2.2), y expresar dicho rendimiento a alquitrán como la masa de carbono contenida en el alquitrán por unidad de volumen de gas que abandona el reactor (m^3N teniendo en cuenta el N_2). El contenido de carbono en el alquitrán condensado se obtiene como la diferencia entre el porcentaje total de carbono orgánico en la muestra (medido con el TOC) y el porcentaje de carbono aportado por el metanol usado como disolvente para limpiar los condensadores (determinado por el GC-FID).

Para comprobar el cierre real de los balances de materia, puede calcularse de la misma forma el rendimiento a cada uno de los productos teniendo en cuenta esta vez la masa total, tanto de sólido como de gas, alimentada al reactor; es decir, en el denominador de la ecuación 1 deberá aparecer: masa de *char* + masa de O_2 + masa de vapor de agua alimentados (el N_2 del aire no se tiene en cuenta por ser inerte).

La distribución a los diferentes productos es una variable cuyo estudio se hace imprescindible, ya que muestra el resultado del proceso de gasificación traducido a la cantidad de las diferentes fracciones de productos que se obtienen.

- Composición media del gas: la composición del gas (expresada en porcentaje volumétrico) se define como un promedio de los valores de concentración de cada componente obtenidos a lo largo del experimento. Estos valores puntuales se obtienen tras la integración de los cromatogramas proporcionados por el Micro GC durante el transcurso del experimento.

La composición del gas producto de la gasificación es un aspecto determinante de cara a los posibles usos que pueda tener el gas en sucesivos procesos industriales. Más concretamente, la relación molar H_2/CO es un parámetro clave y valores de esta relación en torno a 2 son habitualmente necesarios en procesos como la síntesis de amoníaco, metanol o el proceso Fischer-Tropsch.^{14, 37} Por tanto, en el análisis de resultados también se incluirá el estudio acerca de la influencia de los factores en la relación H_2/CO en el gas producto.

- Rendimiento másico a cada compuesto en el gas: se calcula como el cociente entre la masa producida de cada uno (en gramos) y la masa de *char* libre de cenizas y humedad alimentado (en kilogramos).

El estudio de este parámetro permite conocer la calidad del gas de salida de una forma más precisa que la composición media del mismo, ya que la disminución del porcentaje de un componente puede deberse a que se haya producido una mayor cantidad de otro, y no a que su cantidad producida haya sido menor.

- Poder calorífico inferior del gas (PCI_{gas}): se calcula a partir de su composición según la ecuación 2.

$$PCI_{gas} = \sum_i x_i \cdot PCI_i \quad (Ec. 2)$$

donde

x_i = fracción volumétrica de cada compuesto en el gas producto

PCI_i = Poder Calorífico Inferior de cada compuesto en el gas producto
(MJ/m³N)

El PCI del gas da una idea de su potencial como combustible en, por ejemplo, motores de combustión interna para la generación de energía eléctrica.

- Rendimiento energético ($\eta_{energético}$): se calcula como el cociente entre la energía contenida en el gas producto de la gasificación y la energía contenida en el *char* alimentado (ecuación 3). Este parámetro considera el gas de salida frío y seco (una vez separados los compuestos condensables), quedando así excluida la energía que se puede recuperar del calor sensible de los gases que abandonan el reactor y del calor latente de los procesos de condensación.

$$\eta_{energético} = \frac{m^3N_{gas\ producto} \cdot PCI_{gas}}{kg_{char\ alimentado} \cdot PCI_{char}} \cdot 100 \quad (Ec. 3)$$

- Conversión del carbono a fase gas (η_{carbono}): es el porcentaje másico del carbono contenido en el *char* alimentado que se ha convertido en gas por efecto de la gasificación (ecuación 4).

$$\eta_{\text{carbono}} = \frac{g C_{\text{en el gas}}}{g C_{\text{en el char alimentado}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

Este parámetro muestra en qué grado ha avanzado el proceso de gasificación transformando el contenido orgánico del sólido en fase gas.

2.6. Diseño experimental

Con el objetivo de conocer la influencia que los tres factores de estudio elegidos (temperatura, relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ y relación gasificante) ejercen sobre las variables respuesta definidas, así como la posible existencia de interacciones entre dichos factores (es decir, si el efecto de un factor sobre una variable respuesta depende del valor de otro factor), se ha planteado un diseño de experimentos factorial 2^k , donde k es el número de factores de estudio y 2 hace referencia al número de niveles de cada factor. Puesto que se tienen dos niveles de estudio para cada factor y en este caso se han fijado tres factores, el resultado del diseño son $2^3 = 8$ experimentos.

Para poder determinar si los factores ejercen o no una influencia significativa sobre las variables respuesta es necesario realizar alguna réplica de los experimentos con el fin de estimar el error experimental. Esto podría hacerse repitiendo cada experimento al menos dos veces, pero lo más habitual es realizar una serie de experimentos replicados en el punto central. Al repetir el punto central y comparar el error de esas repeticiones con la variación de las variables respuesta con los factores experimentales se está asumiendo que la varianza en torno al punto central es igual a la que tienen los datos en los extremos del diseño experimental. Esto, por un lado, permite realizar menos experimentos (se han realizado tres réplicas en el punto central, lo que da un total de 11 experimentos, mientras que replicar el diseño completo serían 16 experimentos) y, por otro lado, permite establecer un nuevo nivel de comparación para comprobar si la respuesta observada es lineal o, por el contrario, no lo es y presenta curvatura. La existencia de curvatura indica que los resultados obtenidos no pueden ajustarse a un modelo lineal de variación y sería necesario ampliar el diseño experimental con nuevos puntos para determinar que factor o factores son los responsables de la curvatura.⁴³

Además de analizar la influencia de los factores individualmente, los diseños de experimentos permiten apreciar la existencia de interacciones entre los factores, es decir, si un factor influye en una variable en distinta medida en función del valor de otro factor.

Los resultados experimentales obtenidos para cada variable respuesta han sido evaluados por medio del análisis de varianza (ANOVA) con un intervalo de confianza del 95%, empleando el software Design Expert 7.0. El análisis de la varianza es una técnica estadística que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación debidas al error aleatorio y a cualquier otra variación provocada por los cambios en los factores considerados. De este modo se puede contrastar si una alteración del factor de estudio conduce a diferencias significativas en los valores de las variables respuesta obtenidas. El análisis ANOVA de un diseño factorial 2^k con réplicas en el punto central es adecuado para determinar si los factores, las interacciones entre los factores o la curvatura tienen un efecto significativo en las variables respuesta del sistema. Este programa permite trabajar con valores codificados de los factores, asignando -1 al valor más bajo (770 °C para la temperatura, 1 para la relación molar H_2O/O_2 y 0,8 para RG), +1 al valor más alto (850 °C, relación $H_2O/O_2=3$ y RG=1,1) y 0 al punto central (810 °C, relación $H_2O/O_2=2$ y RG=0,95). De esta forma se puede visualizar más fácilmente la influencia relativa que cada factor ejerce en las distintas variables respuesta.

En la Tabla 1 se recogen las condiciones de operación de los 11 experimentos realizados en el presente trabajo, especificando tanto los datos reales como los términos codificados que se utilizan en el análisis ANOVA.

Tabla 1. Condiciones de operación en los experimentos realizados.

	Temperatura del lecho (°C)	Relación molar H_2O/O_2	Relación gasificante (RG)	Valor codificado (T, H_2O/O_2 , RG)
Exp. 1	770	3	0,8	(-1,+1,-1)
Exp. 2	770	1	0,8	(-1,-1,-1)
Exp. 3	810	2	0,95	(0, 0, 0)
Exp. 4	810	2	0,95	(0, 0, 0)
Exp. 5	770	3	1,1	(-1,+1,+1)
Exp. 6	770	1	1,1	(-1,-1,+1)
Exp. 7	810	2	0,95	(0, 0, 0)
Exp. 8	850	1	0,8	(+1,-1,-1)
Exp. 9	850	3	0,8	(+1,+1,-1)
Exp. 10	850	1	1,1	(+1,-1,+1)
Exp. 11	850	3	1,1	(+1,+1,+1)

La Tabla 2 muestra los caudales de aire, vapor de agua y O_2 puro alimentados en cada uno de los 11 experimentos que han sido realizados en el presente trabajo.

Tabla 2. Caudales de los distintos gases alimentados en cada experimento.

	Caudal de vapor de agua (g/min)	Caudal de aire (LN/min)	Caudal de O₂ puro (LN/min)
Exp. 1	0,257	0,461	0
Exp. 2	0,138	0,461	0,083
Exp. 3	0,253	0,461	0,051
Exp. 4	0,253	0,461	0,051
Exp. 5	0,360	0,461	0,039
Exp. 6	0,190	0,461	0,150
Exp. 7	0,253	0,461	0,051
Exp. 8	0,138	0,461	0,083
Exp. 9	0,257	0,461	0
Exp. 10	0,190	0,461	0,150
Exp. 11	0,353	0,461	0,039

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para las variables respuesta analizadas (rendimiento a productos, composición del gas, rendimiento másico a cada compuesto, poder calorífico del gas, rendimiento energético y conversión del carbono a fase gas) al variar la temperatura, la proporción H_2O/O_2 utilizada como agente gasificante y la relación gasificante (RG) en la gasificación del *char* procedente de la pirólisis de lodo de depuradora.

A causa de las pequeñas fluctuaciones que se dan en el caudal de sólido durante los experimentos, el valor real del parámetro que relaciona la cantidad de agente gasificante con el caudal de *char* alimentado (relación gasificante, RG) varía ligeramente con respecto a sus valores teóricos. La Tabla 3 muestra las diferencias entre los valores teóricos y los valores experimentales de RG, así como de la relación estequiométrica (RE) y de la relación molar entre el vapor de agua y el carbono alimentado con el *char* (V/C), parámetros que habitualmente se utilizan para definir las condiciones de operación en el proceso de gasificación.

Tabla 3. Valores teóricos y experimentales de RG (g agente gasificante/g char libre de cenizas y humedad), RE (%) y relación molar vapor de agua/carbono (V/C).

	RG		RE (%)		Relación V/C	
	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental
Exp. 1	0,8	0,73	13,1	12,0	0,54	0,50
Exp. 2	0,8	0,72	24,3	22,0	0,29	0,26
Exp. 3	0,95	0,87	20,2	18,5	0,54	0,49
Exp. 4	0,95	0,85	20,2	18,2	0,54	0,48
Exp. 5	1,1	1,01	18,0	16,6	0,74	0,68
Exp. 6	1,1	1,02	33,4	31,1	0,40	0,37
Exp. 7	0,95	0,88	20,2	18,7	0,54	0,50
Exp. 8	0,8	0,73	24,3	22,4	0,29	0,27
Exp. 9	0,8	0,73	13,1	12,0	0,54	0,49
Exp. 10	1,1	1,01	33,4	30,8	0,40	0,37
Exp. 11	1,1	1,00	18,0	16,8	0,74	0,68

3.1. Distribución de productos

En la Tabla 4 se muestra la distribución hacia los diferentes productos (sólido, gas y alquitrán) obtenida bajo las diferentes condiciones de operación, expresando dichos

resultados como porcentaje másico del *char* alimentado en el caso del sólido, volumen de gas producido por gramo de *char daf* en el caso del gas y cantidad de carbono contenido en el alquitrán por unidad de volumen de gas como aproximación del rendimiento a alquitrán.

Tabla 4. Distribución de productos tras la gasificación de *char*.

	Sólido (%)	Gas (LN sin N ₂ /g <i>char daf</i>)	Alquitrán	
			%C en el condensado	g C _{alquitrán} /m ³ N gas
Exp. 1 (-1,+1,-1)	78,49	0,96	4,89	12,22
Exp. 2 (-1,-1,-1)	81,3	1,00	5,80	9,88
Exp. 3 (0, 0, 0)	76,32	1,16	4,46	9,83
Exp. 4 (0, 0, 0)	79,43	1,21	3,73	7,99
Exp. 5 (-1,+1,+1)	78,54	1,12	4,16	14,13
Exp. 6 (-1,-1,+1)	77,12	1,15	3,90	9,61
Exp. 7 (0, 0, 0)	76,9	1,21	4,38	9,67
Exp. 8 (+1,-1,-1)	75,23	1,31	3,11	3,99
Exp. 9 (+1,+1,-1)	74,95	1,30	2,71	4,63
Exp. 10 (+1,-1,+1)	73,05	1,46	3,39	5,02
Exp. 11 (+1,+1,+1)	75,66	1,47	3,51	7,94

3.1.1. Rendimiento a sólido

El análisis de varianza muestra que el rendimiento a sólido varía linealmente con la temperatura del lecho del gasificador. La ecuación 5 determina esta dependencia en forma codificada.

$$\text{Rto. a sólido (\%)} = 76,8 - 2,07 \cdot \text{Temperatura} \quad (\text{Ec. 5})$$

El coeficiente asociado al factor de la temperatura tiene signo negativo, lo que significa que el rendimiento a sólido disminuye de forma lineal al aumentar dicho factor, observándose una diferencia de en torno al 4% en el rendimiento a sólido cuando la temperatura aumenta desde 770 hasta 850 °C. Esta tendencia se observa en la Figura 2.

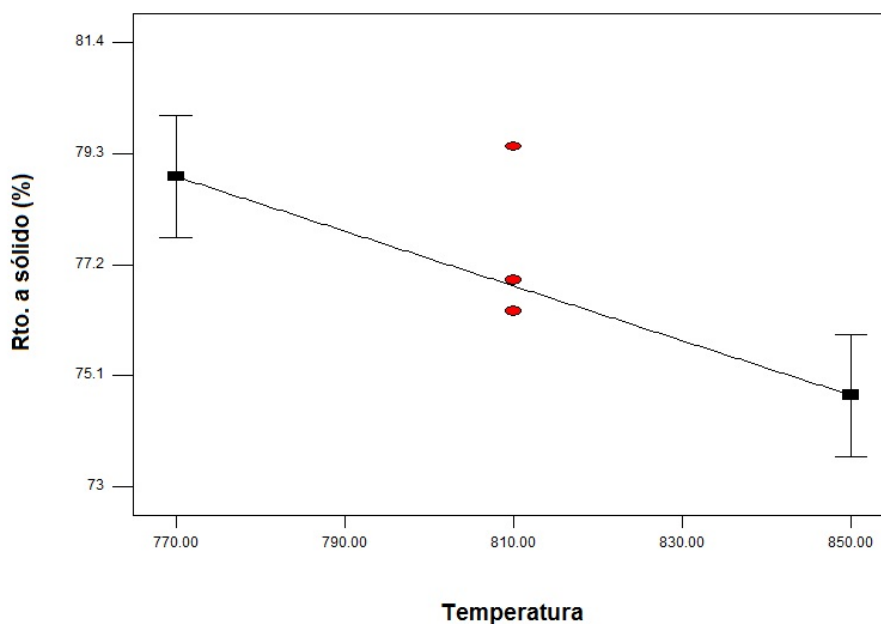


Figura 2. Rendimiento a sólido (%) obtenido en la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación molar $H_2O/O_2=2$ y $RG=0,95$.

Al aumentar la temperatura, las reacciones en las que se consume el carbono presente en el *char*, tales como la hidrogasificación, la reacción de *Boudouard* y el reformado de carbono (ver Anexo A.2.1.1) aumentan su velocidad, provocando una mayor producción de gas y, por tanto, una disminución del rendimiento a sólido. Además, las reacciones de *Boudouard* y reformado de carbono son endotérmicas, lo que significa que, en caso de alcanzarse el equilibrio químico, dichas reacciones estarían también favorecidas por las altas temperaturas.

En su estudio de gasificación de biomasa con mezclas de vapor de agua y O_2 en lecho fluidizado, Gil y cols.¹⁴ comprobaron que la temperatura no influía demasiado en el rendimiento a sólido, sino que éste permanecía más o menos constante al variar dicho factor en el rango de 780 °C a 890 °C. Resultados similares obtuvieron Pinto y cols.³⁰ en su estudio del proceso de co-gasificación de carbón, madera de pino y residuos de plásticos en un lecho fluidizado, utilizando mezclas de vapor de agua y aire como agente gasificante, donde observaron que el aumento de temperatura desde 750 °C hasta 890 °C conducía a un descenso en el rendimiento a sólido de un 9%. Sin embargo, Herguido y cols.³¹ observaron una mayor reducción en la obtención de sólido al aumentar la temperatura, llegando a alcanzar una disminución del 20% con algunos tipos de biomasa.

En cuanto a los trabajos encontrados en la literatura en los que se utiliza *char* como materia prima, Yan y cols.³⁵ en su estudio de la gasificación de *char* de biomasa en lecho fijo determinaron que el contenido de carbono en el sólido resultante del proceso

de gasificación disminuía desde el 68,8% hasta el 3,2% cuando la temperatura aumentaba desde 600 °C hasta 850 °C, lo cual demuestra que la gasificación del carbono se ve claramente favorecida a altas temperaturas.

3.1.2. Rendimiento a gas

Como ya se ha comentado, el rendimiento a gas es una variable de gran importancia en cualquier proceso de gasificación, ya que la obtención de gas es el principal objetivo del proceso. Este parámetro se ha definido como el volumen de gas producido por gramo de *char daf* alimentado al gasificador. No se ha tenido en cuenta la cantidad de N₂ contenido en el gas de salida, puesto que el caudal de aire introducido en todos los experimentos, y consecuentemente el caudal de N₂, es siempre el mismo.

Según el análisis ANOVA, los factores que afectan de forma significativa y lineal al rendimiento a gas son la temperatura del lecho y la relación gasificante (ecuación 6). Puesto que en este caso la variable respuesta está influenciada por más de un factor, la expresión de la ecuación en su forma codificada permite comparar la influencia relativa que cada uno ejerce sobre dicha variable. De utilizar la ecuación sin codificar esto no sería posible, puesto que los factores estudiados no varían en el mismo rango de valores. Mientras que la temperatura sufre cambios en un intervalo de 80 unidades (desde 770 °C hasta 850 °C), los otros dos factores varían en un rango mucho menor: la relación molar varía en 2 unidades (desde 1 hasta 3) y la relación gasificante lo hace en 0,3 unidades (desde 0,8 hasta 1,1).

$$LN \text{ gas/g } char \text{ daf} = 1,22 + 0,16 \cdot \text{Temperatura} + 0,079 \cdot RG \quad (\text{Ec. 6})$$

En este caso, el coeficiente para la temperatura es mayor que para la RG, es decir, la temperatura es el factor que más influye en el rendimiento a gas. Este hecho se observa gráficamente en la pendiente de las rectas de las Figuras 3 y 4, ya que la mayor influencia de un factor se traduce en una pendiente más pronunciada. Los coeficientes de ambos factores son positivos, por lo que un aumento de su valor conlleva un aumento de la cantidad de gas producida en la gasificación. La Figura 3 muestra la dependencia lineal del rendimiento a gas con respecto a la temperatura del lecho.

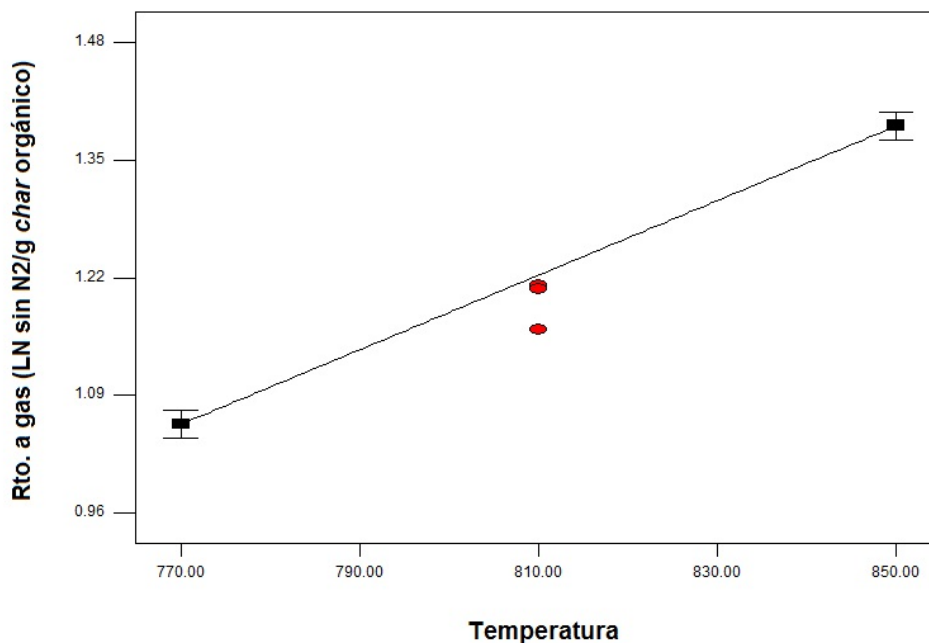


Figura 3. Rendimiento a gas (LN sin N₂/g char daf) obtenido en la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación molar H₂O/O₂=2 y RG=0,95.

Este resultado concuerda con los obtenidos por Gil y cols.¹⁴, Pinto y cols.³⁰ y Franco y cols.³² en sus estudios de gasificación de distintos tipos de biomasa en el rango de temperatura de 750 °C a 850 °C, y con los resultados mostrados por Yan y cols.³⁵ en su estudio de gasificación de *char* de biomasa en el rango de 600 °C a 850 °C. Todos ellos coinciden en que el aumento del rendimiento a gas con la temperatura puede deberse a tres procesos fundamentalmente:

1. Mayor producción de gas durante la pirólisis inicial, que se lleva a cabo a mayor velocidad cuanto mayor es la temperatura.
2. Aumento de las reacciones de craqueo y reformado con vapor de los alquitranes e hidrocarburos pesados, favorecidas a altas temperaturas.
3. Aumento de las reacciones endotérmicas de gasificación, que también están termodinámicamente favorecidas a altas temperaturas (ver anexo A.2.1.1).

Puesto que, como se verá más adelante, en los experimentos realizados no se ha llegado a alcanzar el equilibrio químico, todas las reacciones implicadas en el proceso aumentan su velocidad cuanto mayor es la temperatura (no sólo las reacciones endotérmicas) y el resultado global es una mayor cantidad de gas producida.

Por otra parte, en la Figura 4 se muestra la variación del rendimiento a gas con respecto a la relación gasificante (RG).

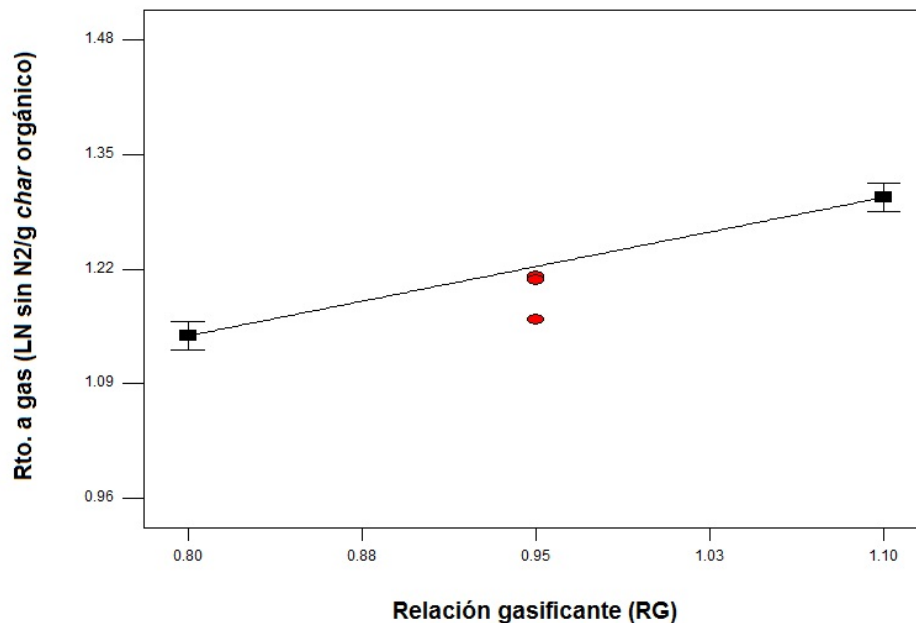


Figura 4. Rendimiento a gas (LN sin N₂/g char daf) obtenido en la gasificación de char en función de la relación gasificante (RG) para una relación molar H₂O/O₂=2 y temperatura del lecho=810 °C.

En la Figura 4 se observa que un aumento de la RG conlleva un incremento de la cantidad de gas producido en la gasificación. Una mayor cantidad de agente gasificante hace que las reacciones implicadas en el proceso de gasificación se lleven a cabo en una mayor extensión, puesto que el vapor de agua y el O₂ son los reactivos necesarios en la mayor parte de las reacciones implicadas.

Gil y cols.¹⁴ obtuvieron el mismo resultado al estudiar la variación del rendimiento a gas en el rango de RG entre 0,6 y 1,8. En cambio, Pinto y cols.³⁰ comprobaron que el rendimiento a gas no seguía una tendencia lineal con la relación gasificante en el rango de 1,1 a 1,8, puesto que primero disminuía al pasar de 1,1 a 1,3, y después aumentaba a partir de este último valor. La diversidad de resultados pone de manifiesto que las demás condiciones de operación interfieren en la influencia de RG sobre la producción de gas.

3.1.3. Contenido de alquitrán en el producto gaseoso

Como ya se ha comentado anteriormente, la cantidad de alquitrán recogida en el condensado se ha aproximado a su masa de carbono, es decir, la presencia de alquitrán en el gas de gasificación se expresa como la cantidad de carbono procedente del alquitrán (C_{alquitrán}) presente en cada m³N de gas. La ecuación 7 relaciona dicha variable con los factores que, según el análisis de varianza, influyen en ella.

$$g \text{ Calquitrán}/\text{m}^3\text{N gas} = 8,43 - 3,03 \cdot \text{Temperatura} + 1,30 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 \quad (\text{Ec. 7})$$

Como se observa en la ecuación 7, el factor que más influye en esta variable es la temperatura, puesto que su coeficiente asociado tiene un valor más alto que para la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$; además, dicho factor tiene signo negativo, lo que significa que un aumento de la temperatura conduce a una disminución del contenido de alquitrán en el gas. Esta tendencia se muestra en la Figura 5.

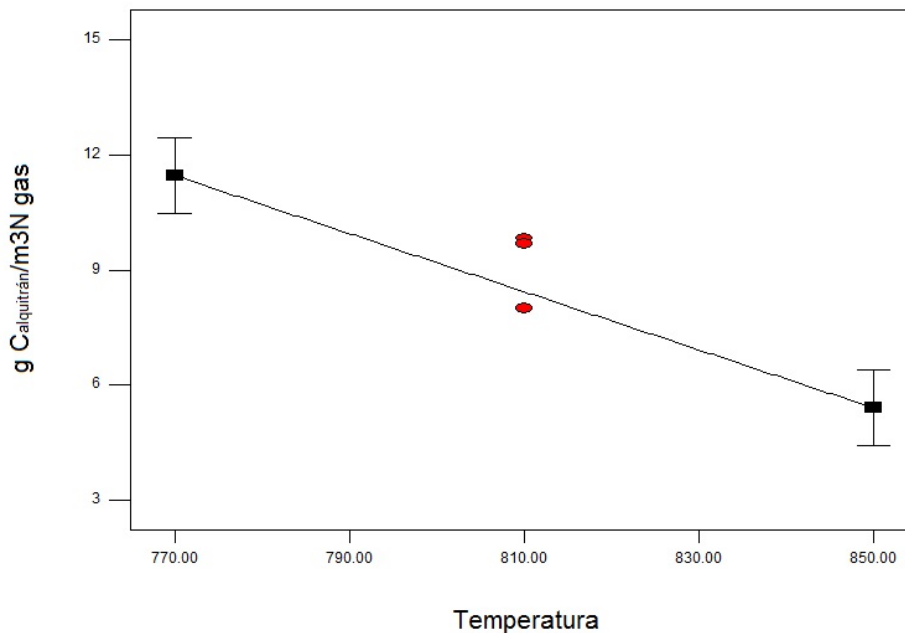


Figura 5. Contenido de $C_{\text{alquitrán}}$ en el gas producto de la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=2$ y $\text{RG}=0,95$.

La tendencia observada en la Figura 5 coincide con los resultados mostrados por otros autores, y que se explican más detalladamente en el Anexo A.2.2 del presente trabajo. Para obtener un gas con un bajo contenido de alquitranes, muchos de estos autores^{17, 26, 27} recomiendan operar a una temperatura alta, por encima de los 800 °C.

La Figura 6 muestra la dependencia de esta variable con respecto a la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

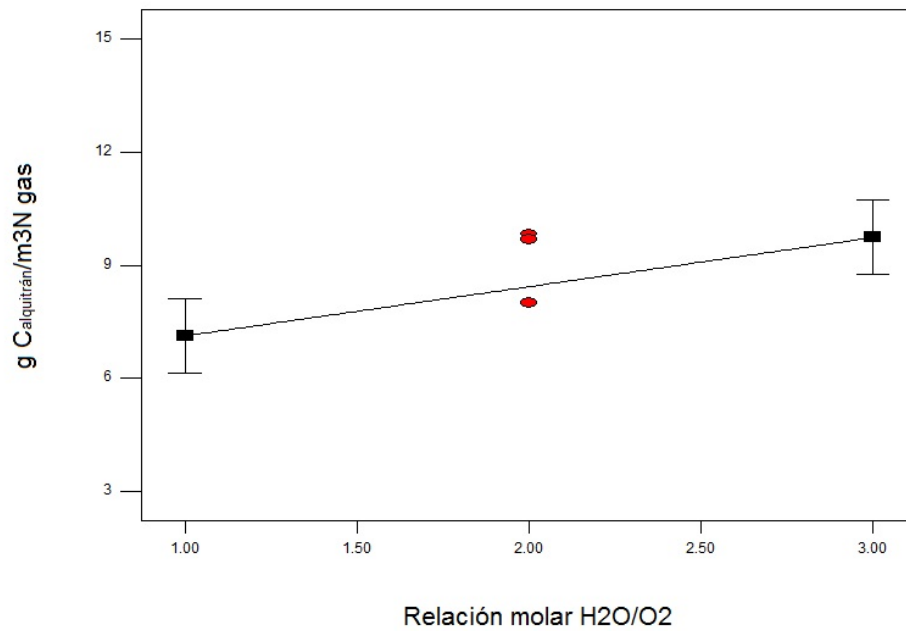


Figura 6. Contenido de $C_{alquitrán}$ en el gas producto de la gasificación de char en función de la relación H_2O/O_2 para una temperatura=810 °C y $RG=0,95$.

En la Figura 6 se observa que una relación H_2O/O_2 más alta (es decir, una menor cantidad de O_2 en el medio) hace que el gas contenga una mayor cantidad de alquitranes, lo que parece indicar que la combustión de los mismos se produce de forma más rápida que su reformado con vapor.

3.2. Composición media del gas

En la Tabla 5 se muestra la composición media del gas producto de la gasificación de *char* bajo las distintas condiciones de temperatura, relación molar H_2O/O_2 y relación gasificante (RG).

Tabla 5. Composición media del gas producto de la gasificación de char (%vol. libre de humedad).

	H ₂ (%vol.)	CO (%vol.)	CO ₂ (%vol.)	CH ₄ (%vol.)	C ₂ H ₄ (ppm _v)	H ₂ S (ppm _v)	N ₂ (%vol.)
Exp. 1 (-1,+1,-1)	24,7	12,3	21,0	0,91	160	720	41,1
Exp. 2 (-1,-1,-1)	20,3	14,9	24,1	0,83	150	570	39,8
Exp. 3 (0, 0, 0)	25,4	15,5	22,0	0,87	120	870	36,2
Exp. 4 (0, 0, 0)	25,3	15,4	22,2	0,87	110	940	36,2
Exp. 5 (-1,+1,+1)	25,2	10,8	25,1	0,89	140	1200	37,6
Exp. 6 (-1,-1,+1)	19,0	13,8	29,6	0,69	150	800	36,8
Exp. 7 (0, 0, 0)	23,7	15,3	22,3	0,84	140	880	38,0
Exp. 8 (+1,-1,-1)	22,1	23,6	18,5	0,64	90	1220	35,0
Exp. 9 (+1,+1,-1)	27,5	19,6	16,5	0,77	110	1160	35,1
Exp. 10 (+1,-1,+1)	21,6	22,5	22,7	0,59	90	1710	32,5
Exp. 11 (+1,+1,+1)	28,7	18,6	19,7	0,75	120	2370	32,2

Como se observa en la Tabla 5, la composición del gas producto de la gasificación del *char* sufre importantes variaciones en función de las condiciones de operación. El porcentaje de CO es el que experimenta una mayor variación, ya que puede llegar a duplicar su valor (10,8-23,6 % vol.). Las variaciones en los porcentajes de H₂ (19-28,7% vol.) y CO₂ (16,5-29,6% vol.) son también importantes. En cuanto a los hidrocarburos ligeros, únicamente se obtienen concentraciones apreciables de CH₄ (0,59%-0,91%) y C₂H₄ (90-160 ppm_v). Además, debido a la presencia de compuestos sulfurados en el lodo original, el *char* resultante de la pirólisis mantiene en torno a un 0,35% en masa de azufre elemental que, durante el proceso de gasificación, da lugar a la formación de H₂S.

El análisis ANOVA de la evolución de cada compuesto gaseoso con las condiciones de operación se muestra en el siguiente apartado, utilizando para ello los datos de rendimiento en lugar de los datos de concentración. De esta forma se puede evaluar cómo afectan las condiciones de operación a la producción de cada gas; el análisis de los datos de composición no permite ver de forma tan clara dicha variación, ya que puede ocurrir que el porcentaje de un compuesto se vea afectado sólo porque varíe la cantidad de otro compuesto y no porque realmente se haya modificado su propia producción.

3.2.1. Comparación con los datos de equilibrio

Para determinar si en los experimentos de gasificación de *char* se han alcanzado o no las condiciones de equilibrio, se han comparado los datos experimentales de composición del gas con los datos teóricos correspondientes a las mismas condiciones de operación. Estos datos teóricos de equilibrio han sido calculados con el software HSC Chemistry 6.1. Las Figuras 7, 8, 9 y 10 muestran, respectivamente, los datos de composición de H_2 , CO, CO_2 y CH_4 experimentales y en equilibrio. El CH_4 es el único hidrocarburo ligero presente en el gas de equilibrio.

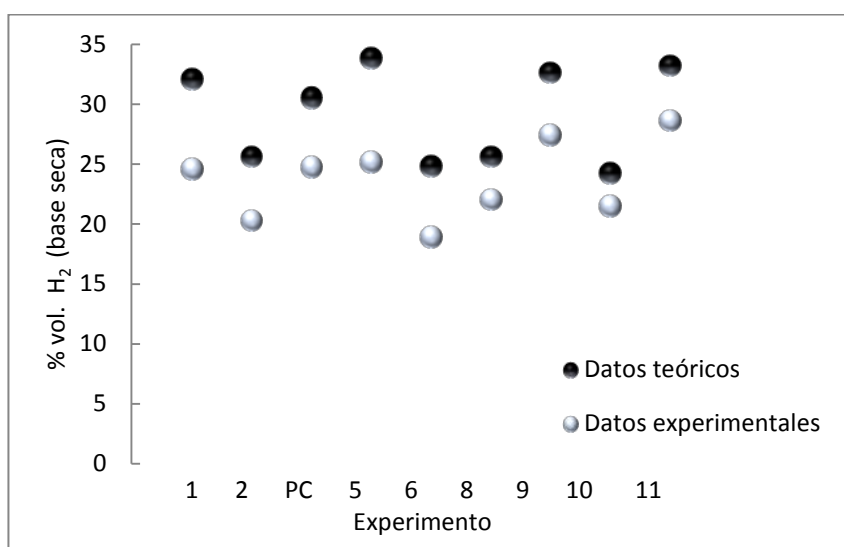


Figura 7. Concentración de H_2 (% vol. base seca) experimental y en equilibrio.

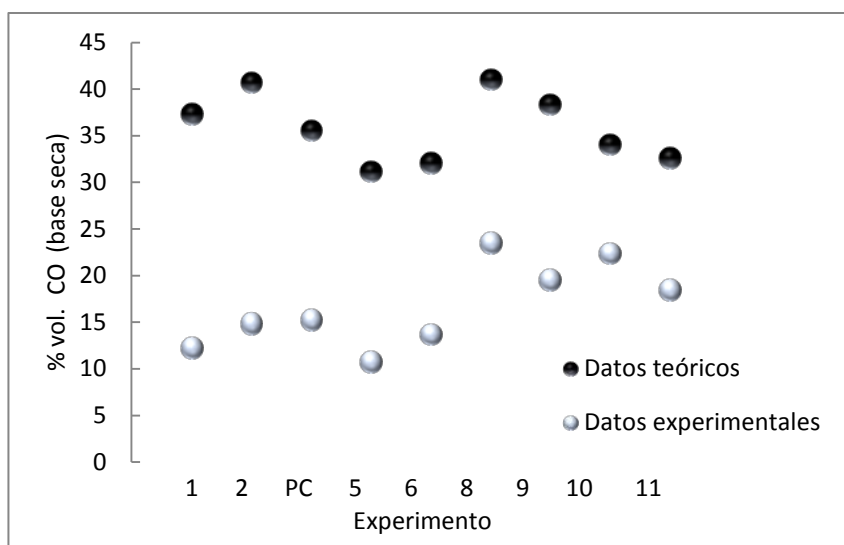


Figura 8. Concentración de CO (% vol. base seca) experimental y en equilibrio.

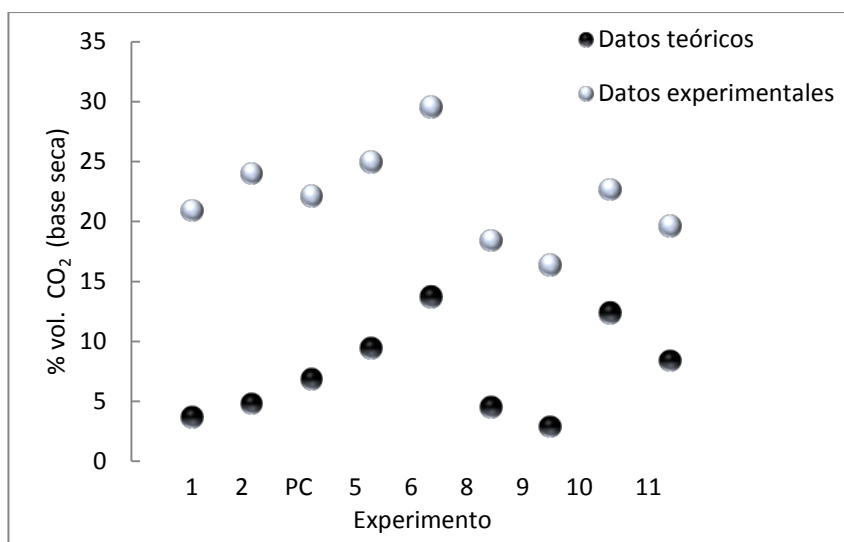


Figura 9. Concentración de CO₂ (% vol. base seca) experimental y en equilibrio.

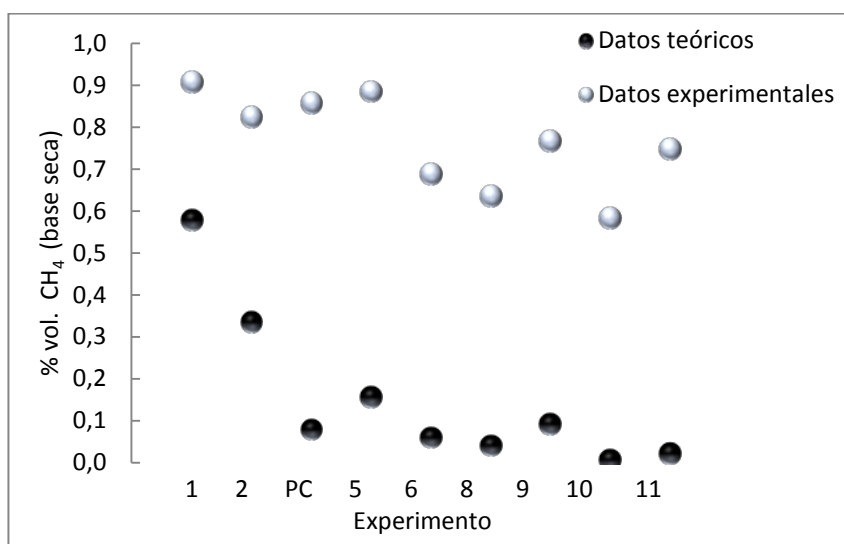


Figura 10. Concentración de CH₄ (% vol. base seca) experimental y en equilibrio.

Como puede observarse, tanto la concentración de H₂ como la de CO obtenidas experimentalmente son inferiores a la concentración teórica que se obtendría si se alcanzase el equilibrio, mientras que para el CO₂ y el CH₄ sucede lo contrario.

3.2.2. Relación H₂/CO en el gas de salida

La composición del gas producto de la gasificación es un aspecto determinante en el uso final que se le vaya a dar al gas en sucesivos procesos industriales tales como la síntesis de amoníaco, metanol o el proceso Fischer-Tropsch. Más concretamente, la relación molar H₂/CO es un parámetro clave y valores de esta relación en torno a 2 son

habitualmente necesarios en estos procesos.¹⁴ Por ejemplo, la producción de amoníaco a partir de gas de síntesis o la producción de hidrógeno puro en celdas de combustible requieren una elevada proporción de H_2 , por lo que el uso de un gas con una elevada relación H_2/CO generalmente no es un problema.³⁷ En el presente trabajo se ha obtenido experimentalmente una relación H_2/CO que varía entre 0,94 y 2,33, por lo que, en algunos casos, podría plantearse su uso como gas de síntesis para los procesos anteriores, entre otros.

Tal y como muestra el análisis ANOVA, la relación molar H_2/CO en el gas de salida se ve influenciada de forma significativa tanto por la temperatura del lecho como por la relación molar H_2O/O_2 que se utiliza como agente gasificante (ecuación 8). La influencia relativa de ambos factores sobre la variable es muy similar, aunque afectan de forma opuesta.

$$H_2/CO \text{ (mol/mol)} = 1,49 - 0,28 \cdot \text{Temperatura} + 0,33 \cdot H_2O/O_2 \quad (\text{Ec. 8})$$

Como se observa en la Figura 11, un aumento de la temperatura de gasificación provoca un descenso lineal en la relación H_2/CO .

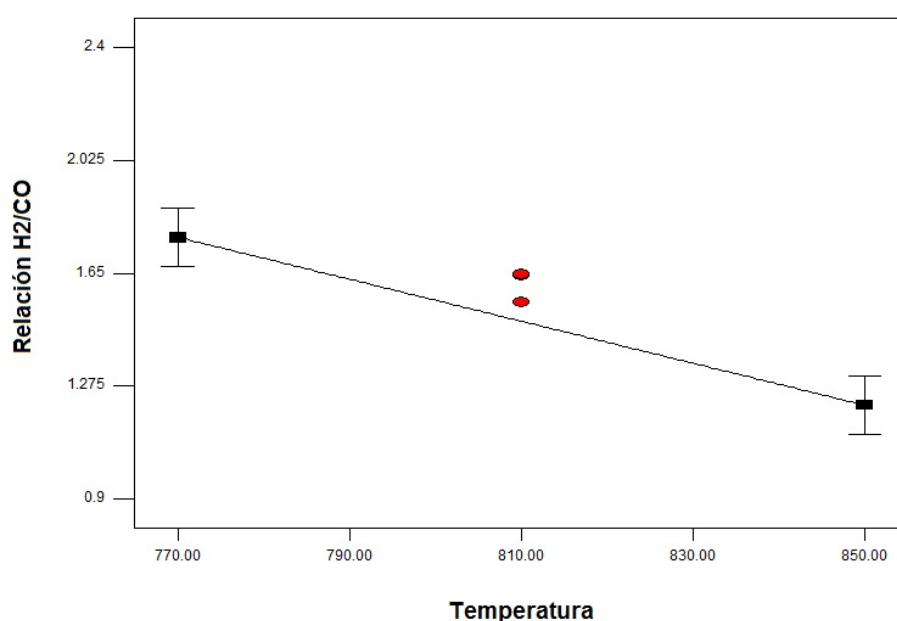


Figura 11. Relación H_2/CO en el gas producto de la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación $H_2O/O_2=2$ y $RG=0,95$.

Observando los datos de la Tabla 5 se comprueba que tanto la fracción de H_2 como la de CO en el gas de salida aumentan con la temperatura. El efecto de este factor es más pronunciado para el caso del CO y, dado que este compuesto se encuentra en el

denominador de la relación H_2/CO , se entiende que el valor de esta variable vaya disminuyendo conforme va aumentando la temperatura del lecho. Gil y cols.¹⁴ mostraron una tendencia contraria de la relación H_2/CO con la temperatura, ya que encontraron un descenso en la fracción de CO con el aumento de temperatura. Estos autores alcanzaron valores para esta relación entre 0,28 y 0,75, demasiado bajos para la producción de metanol o amoníaco. Sin embargo, Chaudhari y cols.³⁷ en su estudio de gasificación de distintos tipos de *char* con vapor de agua, encontraron la misma tendencia que la mostrada en el presente trabajo cuando la temperatura se incrementaba desde 700 °C hasta 800 °C; no obstante, obtuvieron unos valores para la relación H_2/CO mucho mayores, que variaban entre 4-8 y 4-15 dependiendo del tipo de *char* alimentado.

La relación H_2/CO en el gas de salida también se ve afectada por la relación molar H_2O/O_2 utilizada como agente gasificante, de forma que un aumento de ésta última conduce a un incremento lineal en la relación H_2/CO , según se observa en la Figura 12.

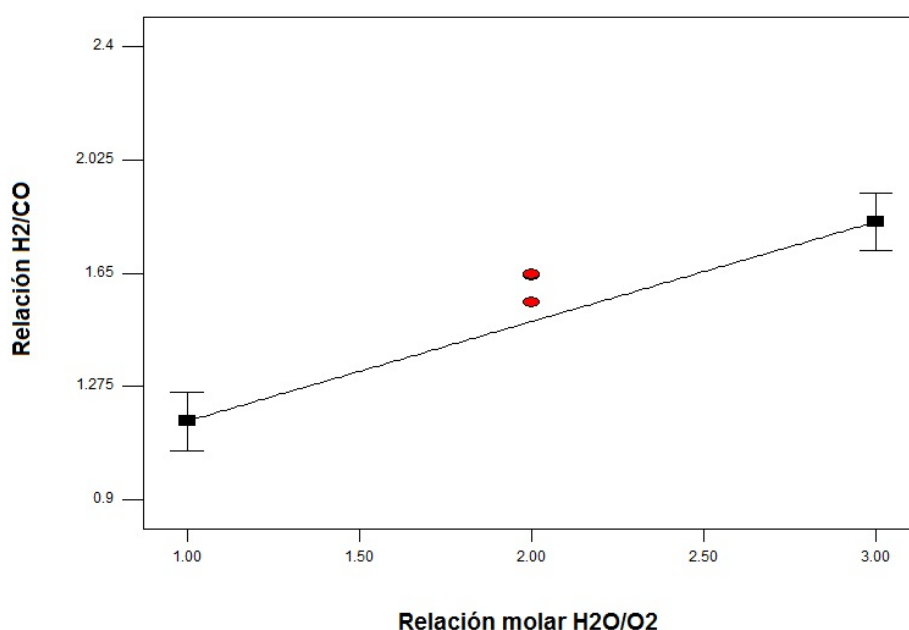


Figura 12. Relación H_2/CO en el gas producto de la gasificación de *char* en función de la relación H_2O/O_2 para una temperatura=810 °C y $RG=0,95$.

Observando los datos de la Tabla 5 se comprueba que la fracción de H_2 en el gas de salida aumenta al aumentar la relación H_2O/O_2 utilizada como agente gasificante, mientras que la concentración de CO disminuye. Globalmente esto se traduce en un incremento de la relación H_2/CO en el gas de salida cuando se utiliza un agente gasificante con una elevada relación H_2O/O_2 . Los mismos resultados fueron determinados por Gil y cols.¹⁴

3.2.3. Relación CO/CO₂ en el gas de salida

Esta variable refleja cómo se distribuye el carbono contenido en el *char*, es decir, la importancia relativa de reacciones como la combustión, WGS, Boudouard o reacciones de reformado, en las que intervienen tanto el CO como el CO₂ (ver Anexo A.2.1.1). Tanto si se plantea el uso del gas producto de la gasificación como gas de síntesis o como gas combustible, interesa que el carbono contenido en la materia prima se transforme en CO y no en CO₂, por lo que la relación CO/CO₂ debería ser lo más alta posible. En el presente trabajo se ha alcanzado una relación CO/CO₂ que varía entre 0,43 y 1,28.

Según el análisis de varianza, la relación CO/CO₂ en el gas de salida se ve influenciada por los tres factores de estudio, además de por la interacción entre la temperatura del lecho y la relación gasificante (RG). El hecho de que dos factores interaccionen entre sí significa que el efecto que ejerce uno de los factores sobre la variable respuesta se ve influenciado por el valor que toma el otro. Por esta razón, el efecto de los factores implicados en una interacción debe estudiarse de forma conjunta y no individualmente. La curvatura aparece también como un término significativo (p-valor<0,0001), lo que implica que la respuesta de la variable no es lineal con alguno de los factores. Para saber qué factor es el responsable de la curvatura sería necesario ampliar el diseño de experimentos. Aunque en la ecuación 9 se muestra el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, un modelo cuadrático explicaría mejor el comportamiento mostrado por la variable.

$$\text{CO/CO}_2 \text{ (mol/mol)} = 0,81 + 0,29 \cdot T - 0,024 \cdot \text{H}_2\text{O/O}_2 - 0,11 \cdot \text{RG} - 0,029 \cdot T \cdot \text{RG} \quad (\text{Ec. 9})$$

Como se deduce a partir de los coeficientes de los factores de la ecuación 9, la temperatura es el factor que ejerce una mayor influencia sobre la relación CO/CO₂. La Figura 13 muestra la interacción que se produce entre la temperatura y la RG y su efecto sobre la variable.

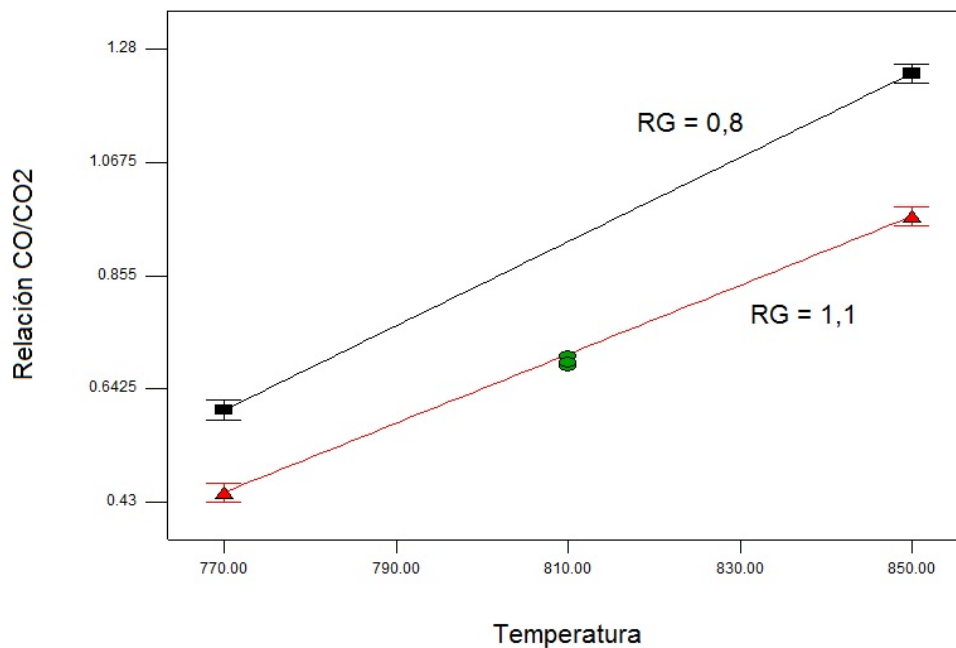


Figura 13. Interacción entre la temperatura del lecho y la relación gasificante (RG) sobre la relación CO/CO₂ en el gas producto de la gasificación de char para una relación molar H₂O/O₂=2.

Un aumento de la temperatura produce un aumento de la relación CO/CO₂. Como se observa en la Tabla 5, un aumento de la temperatura hace que se genere una mayor cantidad de CO a la vez que disminuye la de CO₂, de ahí que el valor de esta relación se incremente. Este resultado coincide con el mostrado por Gil y cols.¹⁴ en su estudio de la gasificación de biomasa con mezclas vapor de agua-O₂, quienes obtuvieron valores de la relación CO/CO₂ mayores, entre 0,90 y 3,2. Por otra parte, trabajar con una RG mayor resulta en una relación CO/CO₂ más baja. Es decir, al alimentar una mayor cantidad de vapor de agua y de O₂ al gasificador, las reacciones de producción de CO₂ (como la WGS o las reacciones de combustión completa) se ven más favorecidas que las reacciones de producción de CO (reacción de Boudouard o reacciones de reformado de alquitranes e hidrocarburos ligeros). Esta tendencia es la misma que la encontrada por Gil y cols.¹⁴

Según se observa en la ecuación 9, la relación CO/CO₂ también se ve influenciada por la relación molar H₂O/O₂. La Figura 14 muestra la tendencia que sigue la variable con respecto a dicho factor de acuerdo con el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, aunque cabe destacar que quizás el efecto real de la relación H₂O/O₂ no sea lineal, sino cuadrático.

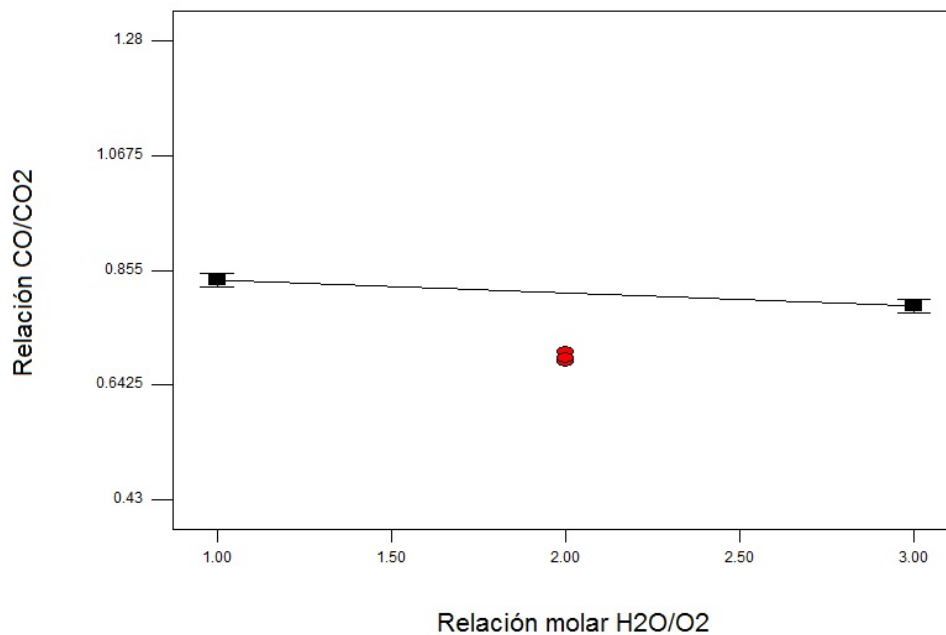


Figura 14. Relación CO/CO_2 en el gas producto de la gasificación de char en función de la relación H_2O/O_2 para una temperatura=810 °C y $RG=0,95$.

Tal y como se observa en la Tabla 5, un aumento de la relación molar H_2O/O_2 hace que tanto la concentración de CO como la de CO_2 disminuyan. Además, según el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, una mayor proporción de vapor de agua en el medio gasificante conlleva una leve reducción de la relación CO/CO_2 , lo que podría indicar que la producción de CO_2 se ve ligeramente favorecida frente a la producción de CO cuando se trabaja con valores altos de la relación H_2O/O_2 . Sin embargo, hay que tener en cuenta que la respuesta de la relación CO/CO_2 presenta cierta curvatura con alguno de los factores, por lo que esta tendencia podría no ser cierta en todo el rango de estudio.

3.3. Rendimiento másico a cada compuesto en el gas

La Tabla 6 muestra el rendimiento másico de cada componente del gas producto de la gasificación de *char* en cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 6. Rendimiento másico a cada uno de los componentes del gas producto de la gasificación de *char*.

	g H ₂ /kg <i>char daf</i>	g CO/kg <i>char daf</i>	g CO ₂ /kg <i>char daf</i>	g CH ₄ /kg <i>char daf</i>	g C ₂ H ₄ /kg <i>char daf</i>	g H ₂ S/kg <i>char daf</i>
Exp. 1 (-1,+1,-1)	36,5	257,7	681,2	10,7	0,33	1,7
Exp. 2 (-1,-1,-1)	30,5	312,6	795,3	9,9	0,31	1,5
Exp. 3 (0, 0, 0)	42,8	365,6	815,3	11,8	0,28	2,4
Exp. 4 (0, 0, 0)	41,8	356,0	807,0	11,5	0,26	2,6
Exp. 5 (-1,+1,+1)	39,8	233,1	861,7	11,2	0,32	3,2
Exp. 6 (-1,-1,+1)	31,6	322,2	1084,9	9,2	0,34	2,3
Exp. 7 (0, 0, 0)	38,6	344,2	797,1	10,8	0,32	2,4
Exp. 8 (+1,-1,-1)	38,1	570,2	701,6	8,8	0,21	3,2
Exp. 9 (+1,+1,-1)	47,0	471,4	614,5	10,5	0,25	3,4
Exp. 10 (+1,-1,+1)	40,1	588,5	931,3	8,7	0,25	5,3
Exp. 11 (+1,+1,+1)	53,3	475,4	798,9	11,1	0,29	7,3

3.3.1. Rendimiento másico a H₂

El análisis de varianza para la cantidad de H₂ producida muestra que esta variable únicamente se ve afectada de forma significativa por la temperatura del lecho y por la relación H₂O/O₂. La ecuación 10 muestra la dependencia lineal de la producción de H₂ con respecto a dichos factores.

$$g \text{ H}_2/\text{kg } \textit{char daf} = 39,6 + 5,02 \cdot \text{Temperatura} + 4,54 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 \quad (\text{Ec. 10})$$

Los coeficientes de ambos factores son positivos, lo que significa que al aumentar el valor de cada uno de ellos, aumenta también el valor de la variable respuesta, en este caso la producción de H₂. Además, el coeficiente correspondiente a la temperatura del lecho es mayor que el coeficiente asociado a la relación H₂O/O₂, lo que significa que la temperatura es el factor que más afecta al rendimiento a H₂.

En la Figura 15 se muestra la variación del rendimiento a H₂ en función de la relación molar H₂O/O₂.

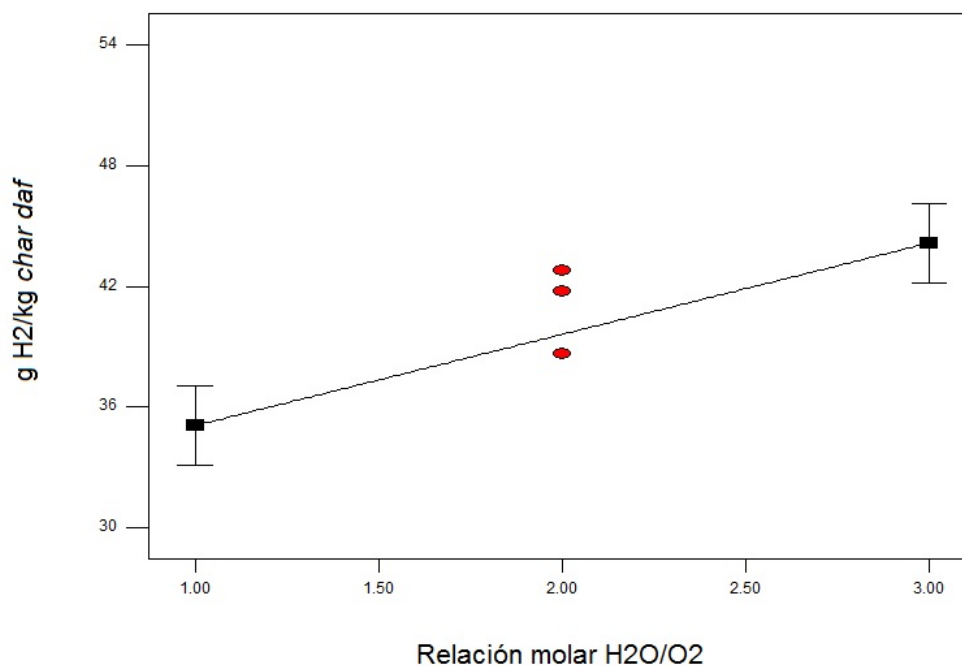


Figura 15. Producción de H_2 en la gasificación de char en función de la relación molar H_2O/O_2 para una temperatura=810 °C y RG=0,95.

Al aumentar la relación H_2O/O_2 se observa un aumento de la cantidad de H_2 en el gas. Esto se debe principalmente a dos razones. Por un lado, al aumentar la proporción de vapor en el agente gasificante (la relación molar V/C varía desde 0,26 hasta 0,68), las reacciones en las que participa como reactivo (reacción de *Water Gas Shift* y reformado de alquitranes, hidrocarburos y carbono; ver anexo A.2.1.1) cobran mayor importancia, produciendo una mayor cantidad de H_2 .^{14, 30} Por otro lado, una menor cantidad de O_2 disponible en la mezcla gasificante (RE disminuye desde el 30,8% hasta el 12,0%) hace que el consumo de H_2 en reacciones de combustión sea menor.¹⁴

Además, la producción de H_2 también se ve afectada por la temperatura de reacción, siendo su efecto un poco mayor que el de la relación H_2O/O_2 . En la Figura 16 se muestra la variación lineal de la producción de H_2 con la temperatura. Un aumento de la misma hace que la producción de H_2 se vea incrementada.

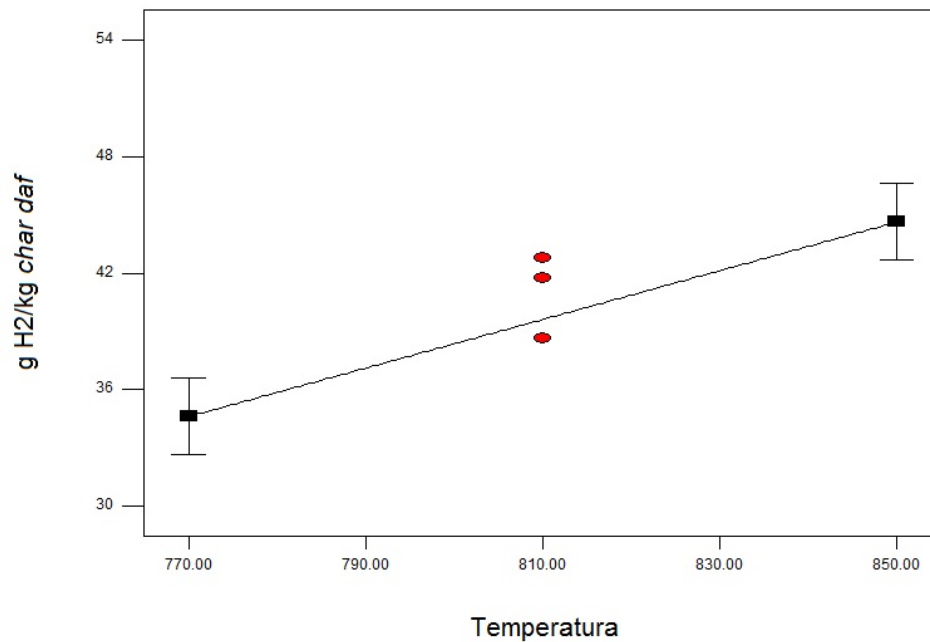


Figura 16. Producción de H_2 en la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación molar $H_2O/O_2=2$ y $RG=0,95$.

Puesto que durante el proceso de gasificación de *char* no se ha alcanzado el equilibrio químico, el aumento de la temperatura de reacción favorece la velocidad de todas las reacciones implicadas en el proceso, ya sean endotérmicas o exotérmicas. En la mayoría de estas reacciones, como la reacción *Water Gas Shift (WGS)* o los procesos de reformado con vapor y en seco, el H_2 es un producto de la reacción, de ahí que se observe un aumento de su producción con la temperatura.

3.3.2. Rendimiento másico a CO

En este caso, el análisis ANOVA para la producción de CO revela que esta variable se ve afectada tanto por la temperatura del lecho como por la relación molar H_2O/O_2 . Hay que tener en cuenta que, en este caso, la curvatura aparece como un término significativo ($p\text{-valor}=0,0012$), lo que implica que la respuesta de la variable no es lineal con alguno de los factores. Para saber qué factor es el responsable de la curvatura sería necesario ampliar el diseño de experimentos. Aunque en la ecuación 11 se muestra el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, un modelo cuadrático explicaría mejor el comportamiento mostrado por la variable.

$$g \text{ CO/g char daf} = 403,9 + 122,5 \cdot \text{Temperatura} - 44,5 \cdot H_2O/O_2 \quad (\text{Ec. 11})$$

Tal y como se observa en la ecuación 11, el coeficiente mayor (en valor absoluto) es el asociado a la temperatura, por lo que dicho factor es el más influyente en esta variable. La Figura 17 muestra la influencia de la temperatura en la producción de CO, de acuerdo con el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, aunque cabe destacar que quizás el efecto real de la temperatura no sea lineal, sino cuadrático.

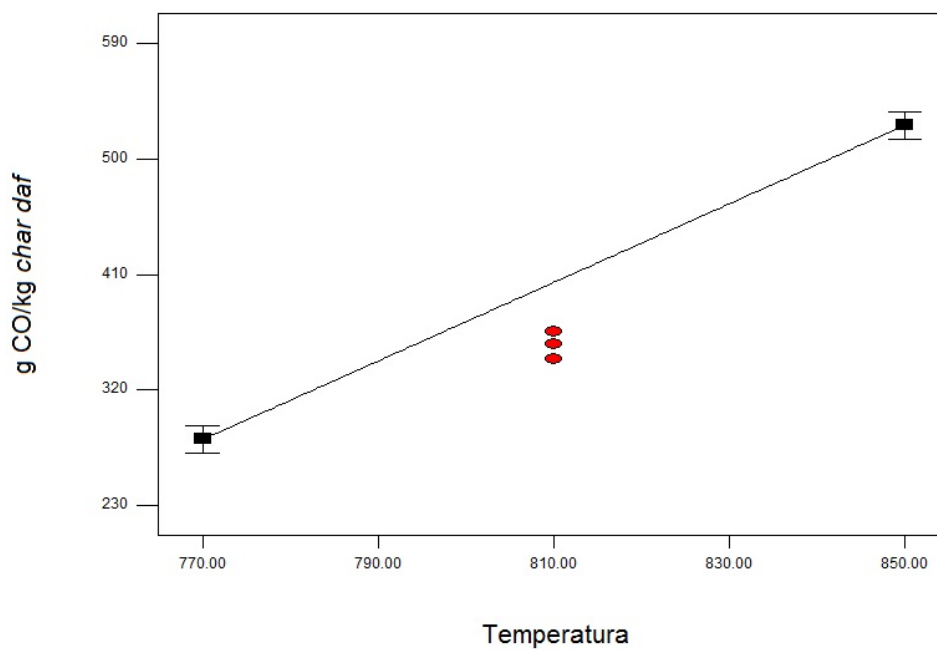


Figura 17. Producción de CO en la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación molar $H_2O/O_2=2$ y $RG=0,95$.

En la Figura 17 se observa que al aumentar la temperatura se produce una mayor cantidad de CO. Sin embargo, Gil y cols.¹⁴ observaron una tendencia contraria, hecho que explicaron teniendo en cuenta que, si el equilibrio no se ha alcanzado, la velocidad de la reacción WGS aumenta con la temperatura, consumiendo una mayor cantidad de CO y disminuyendo por tanto su producción. Pinto y cols.³⁰ observaron la misma tendencia descendente al variar la temperatura del lecho de 750 °C a 890 °C, justificándolo, de igual modo, por la mayor importancia de la reacción WGS a temperaturas más bajas.

Dado que el resultado obtenido en este estudio ha sido diferente puede concluirse que, bajo las condiciones experimentales en las que se ha trabajado, la evolución de la producción de CO no puede relacionarse únicamente con su consumo en la reacción WGS, sino que otras reacciones en las que se produce CO, como la reacción de *Boudouard*, el reformado con vapor, el reformado en seco o el reformado de carbono, cobran mayor importancia cuando se aumenta la temperatura.

La Figura 18 muestra la relación entre el rendimiento a CO y la relación molar H_2O/O_2 , de acuerdo con el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, aunque cabe destacar que quizás el efecto real de la relación H_2O/O_2 no sea lineal, sino cuadrático.

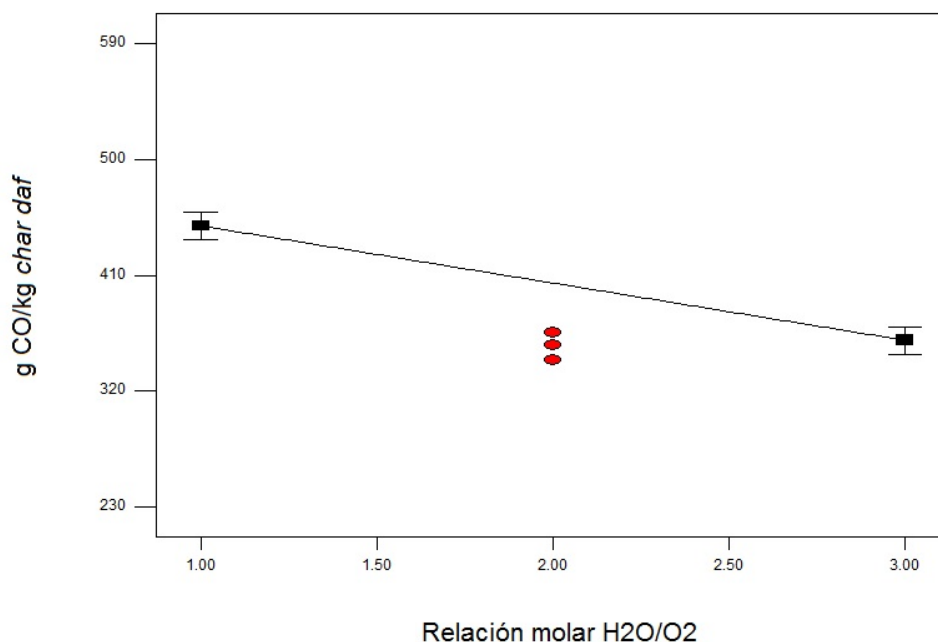


Figura 18. Producción de CO en la gasificación de char en función de la relación molar H_2O/O_2 para una temperatura=810 °C y RG=0,95.

Una mayor relación H_2O/O_2 conlleva un incremento de la presencia de vapor de agua en el medio gasificante, lo que provoca un descenso en la producción de CO. Este hecho podría relacionarse con un mayor consumo de CO en la reacción de WGS en detrimento de las reacciones de producción del mismo que también consumen vapor de agua, como son el reformado de los alquitranes e hidrocarburos ligeros y el reformado del carbono (ver Anexo A.2.1.1). Además, el hecho de que la producción neta de CO disminuya al aumentar la relación H_2O/O_2 parece indicar que el consumo de CO en la reacción WGS se ve favorecido frente a su combustión.

3.3.3. Rendimiento másico a CO_2

El análisis de varianza para el rendimiento a CO_2 revela que esta variable se ve afectada de forma lineal por los tres factores objeto de estudio en este trabajo (ecuación 12).

$$g \text{ CO}_2/\text{kg char daf} = 808,7 - 47,1 \cdot \text{Temperatura} - 69,6 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 + 110,5 \cdot \text{RG} \quad (\text{Ec. 12})$$

Como se observa en la ecuación proporcionada por el análisis ANOVA, el factor con mayor influencia en la producción de CO_2 es la relación gasificante (RG) puesto que su coeficiente es más alto que para los otros dos factores de estudio.

En la Figura 19 se muestra el efecto lineal de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ sobre la producción de CO_2 .

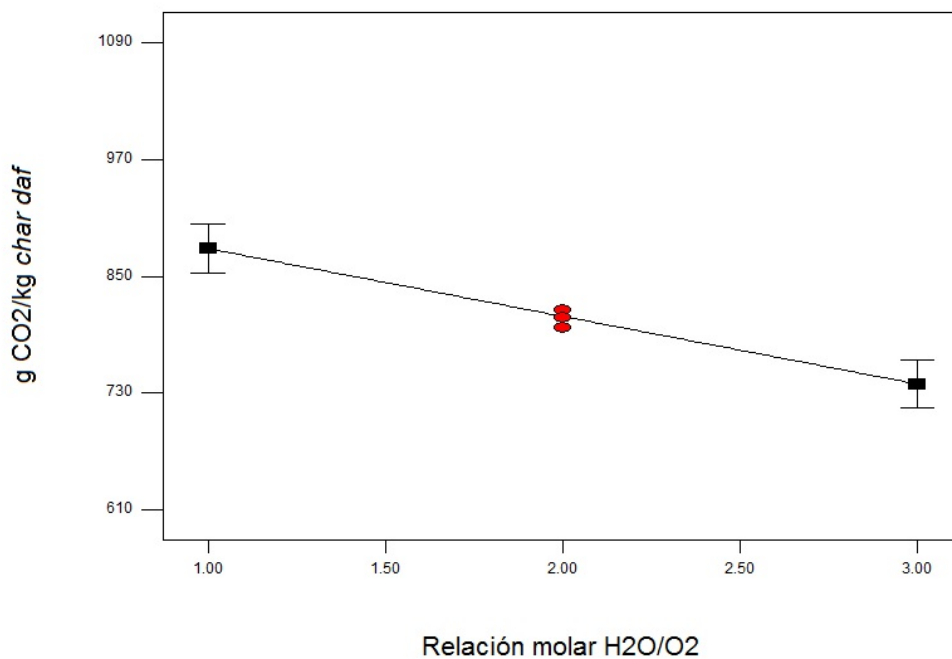


Figura 19. Producción de CO_2 en la gasificación de char en función de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ para una temperatura=810 °C y RG=0,95.

Como se observa en la Figura 19, un aumento de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ hace que se produzca una menor cantidad de CO_2 en el proceso de gasificación. Aumentar el valor de este factor significa alimentar una menor cantidad de O_2 , lo que resulta desfavorable para los procesos de combustión completa (ya sea del carbono contenido en el *char* o de los alquitranes e hidrocarburos ligeros generados), produciéndose así una menor cantidad de CO_2 . Por otro lado, al aumentar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ se está aumentando la presencia de vapor de agua en el medio gasificante, lo que podría suponer una mayor formación de CO_2 en reacciones como la WGS o el reformado de carbono (reacción secundaria). Sin embargo, dado que el efecto observado es un descenso en la producción de CO_2 cuando aumenta $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, puede concluirse que las reacciones de combustión tienen un mayor peso en el rendimiento final a CO_2 .

Por otro lado, la Figura 20 muestra el efecto positivo de RG sobre la producción de CO_2 , ya que un incremento de RG conlleva una mayor alimentación tanto de O_2 como de vapor de agua, es decir, una mayor cantidad de reactivo para la formación de CO_2 .

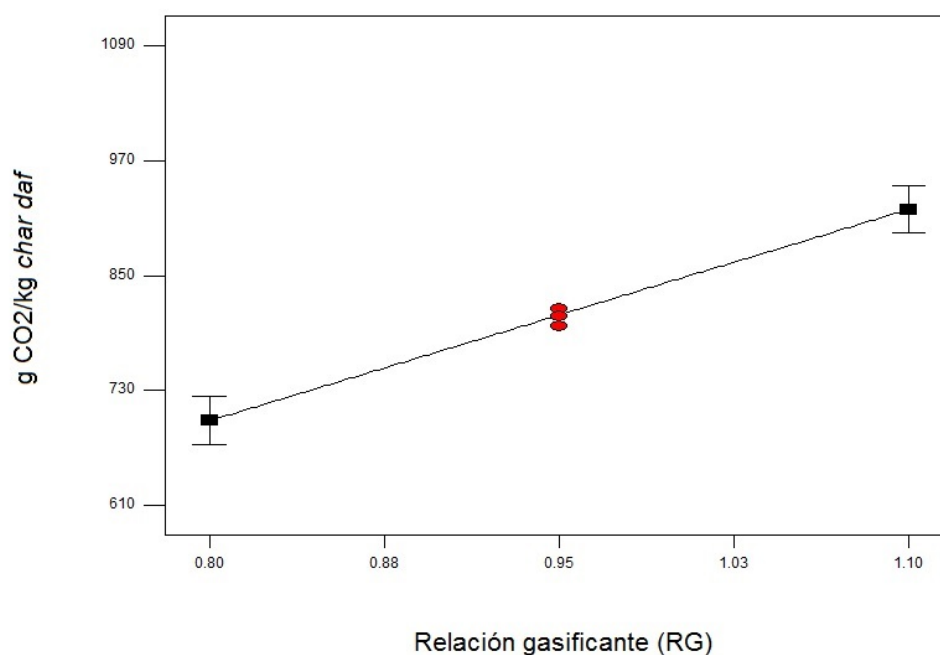


Figura 20. Producción de CO_2 en la gasificación de char en función de la relación gasificante (RG) para una temperatura=810 °C y relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=2$.

La producción de CO_2 también se ve afectada de forma lineal por la variación de la temperatura del lecho. Esta tendencia se muestra en la Figura 21.

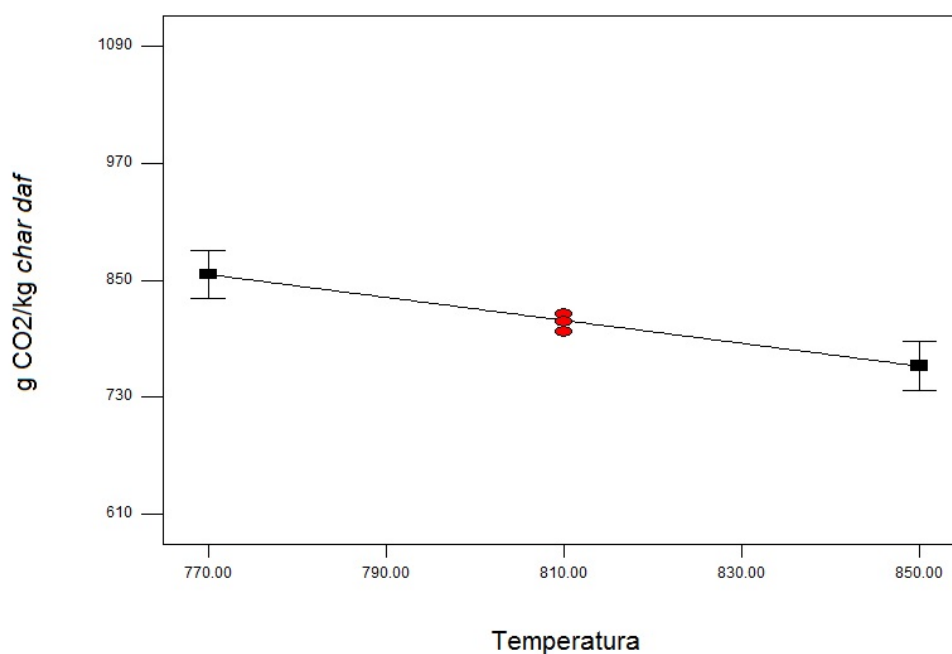


Figura 21. Producción de CO_2 en la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=2$ y $\text{RG}=0,95$.

El descenso en la producción de CO₂ con respecto al aumento de la temperatura se explica teniendo en cuenta aspectos cinéticos. El consumo de CO₂ se produce mayoritariamente en los procesos de reformado en seco de alquitranes, hidrocarburos ligeros o carbono y en la reacción de Boudouard (ver Anexo A.2.1.1). Por otro lado, su producción se da mayoritariamente en la reacción *WGS*, en las reacciones de reformado con vapor y en los procesos de combustión. Según los resultados obtenidos en este trabajo, el consumo de CO₂ adquiere más importancia que su formación a temperaturas altas, provocando así un descenso de su rendimiento con la temperatura. El mismo comportamiento se ha encontrado en estudios publicados en la bibliografía, aunque la disminución observada tanto por Narváez y cols.²⁷ al aumentar la temperatura del lecho desde 700 °C hasta 850 °C en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante, como por Pinto y cols.³⁰ al incrementar la temperatura desde 750 °C hasta 850 °C, fue algo menos pronunciada. En cuanto a la gasificación de *char* de biomasa, Yan y cols.³⁵ obtuvieron la misma tendencia trabajando a una temperatura entre 700 °C y 850 °C. Todos ellos explicaron estas tendencias atendiendo a las razones expuestas anteriormente.

3.3.4. Rendimiento másico a CH₄

La producción de CH₄ únicamente se ve influenciada por la relación molar H₂O/O₂. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, en este caso, la curvatura aparece como un término significativo (p-valor=0,0028), lo que implica que la respuesta de la variable no es lineal con dicho factor. Aunque en la ecuación 13 se muestra el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, un modelo cuadrático explicaría mejor el comportamiento mostrado por la variable.

$$g \text{ CH}_4/\text{kg } \textit{char} \text{ daf} = 10,01 + 0,85 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 \quad (\text{Ec. 13})$$

La Figura 22 muestra la relación que existe entre la producción de CH₄ y la relación molar H₂O/O₂, de acuerdo con el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA; sin embargo, teniendo en cuenta los puntos experimentales se observa claramente como el efecto de dicho factor sobre la variable no es lineal.

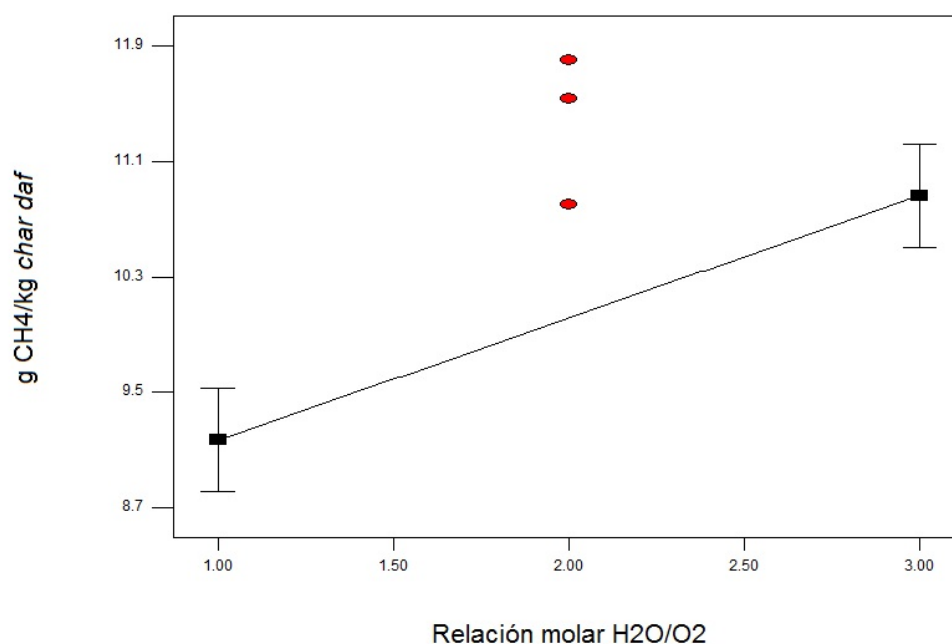


Figura 22. Producción de CH₄ en la gasificación de char en función de la relación molar H₂O/O₂ para una temperatura=810 °C y RG=0,95.

Como se observa en la Figura 22, para valores bajos de la relación H₂O/O₂ (1-2) una mayor proporción de vapor de agua en el medio gasificante hace que se produzca una mayor cantidad de CH₄ en el proceso de gasificación, tendencia observada también por otros autores.¹⁴ Al aumentar la relación H₂O/O₂ se está introduciendo una menor cantidad de O₂ al reactor, por lo que disminuye el consumo de CH₄ en reacciones de combustión. Por otro lado, y de forma simultánea, se está aumentando la presencia de vapor de agua, que también puede dar lugar al consumo de CH₄ a través de las reacciones de reformado. La tendencia observada demuestra que, en dicho rango de trabajo, el consumo de CH₄ se produce en una mayor extensión mediante reacciones de combustión. Sin embargo, la presencia de curvatura en la respuesta de la variable parece indicar que la evolución de la producción de CH₄ con la relación H₂O/O₂ se invierte cuando se trabaja en un rango mayor de la relación H₂O/O₂ (2-3).

3.3.5. Rendimiento másico a C₂H₄

Además de CH₄, los hidrocarburos ligeros presentes habitualmente en el gas de gasificación incluyen el C₂H₂, C₂H₄ y C₂H₆. Sin embargo, en este caso, el único compuesto que se ha obtenido en concentraciones significativas ha sido el C₂H₄. De acuerdo con los resultados mostrados por el análisis ANOVA, la temperatura del lecho es el único factor que afecta significativamente al rendimiento a C₂H₄, y lo hace de forma lineal (ecuación 14).

$$g \text{ C}_2\text{H}_4/\text{kg char daf} = 0,29 - 0,038 \cdot \text{Temperatura} \quad (\text{Ec. 14})$$

Tal como se muestra en la Figura 23, un aumento de la temperatura favorece el consumo de C_2H_4 ya que se incrementa la velocidad de sus reacciones de reformado y combustión.

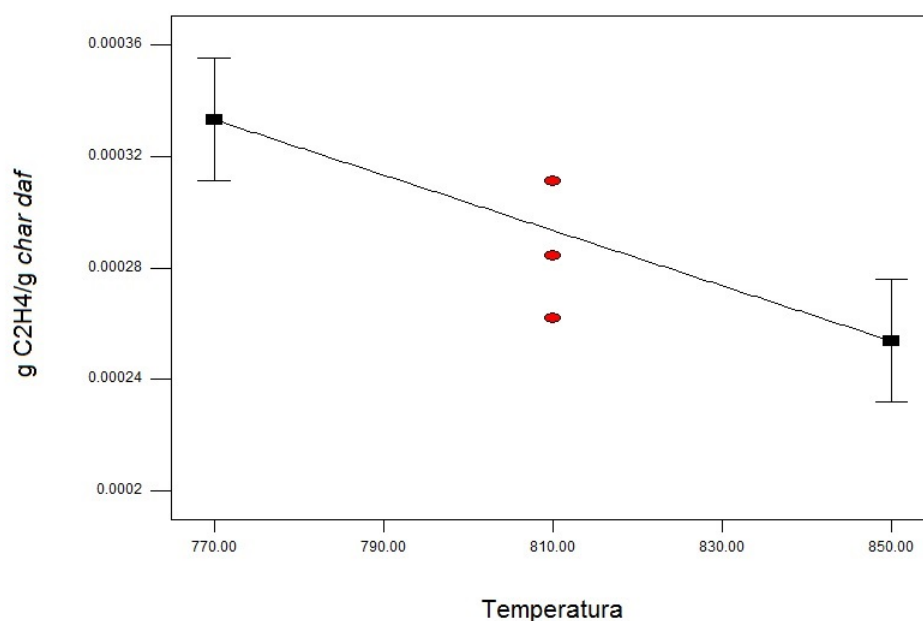


Figura 23. Producción de C_2H_4 en la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=2$ y $\text{RG}=0,95$.

Los resultados obtenidos por Yan y cols.³⁵ en su estudio de gasificación de *char* de biomasa con vapor de agua muestran la misma tendencia. A una temperatura de 600 °C la cantidad de C_2H_4 era bastante elevada, pero conforme se aumentaba la temperatura, su concentración caía rápidamente, disminuyendo hasta casi la mitad en un aumento de 150 °C y siendo prácticamente inexistente a una temperatura de 850 °C.

3.3.6. Rendimiento másico a H_2S

El azufre contenido en el *char* de partida es susceptible de ser transformado en H_2S durante el proceso de gasificación.

Según el análisis ANOVA, la producción de H_2S se ve afectada por los tres factores de estudio, además de por diferentes interacciones entre ellos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la curvatura aparece también como un término significativo ($p\text{-valor}=0,0061$), lo que implica que la respuesta de la variable no es lineal

con alguno de los factores. Para saber qué factor es el responsable de la curvatura sería necesario ampliar el diseño de experimentos. La ecuación 15 muestra el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA.

$$g \text{ H}_2\text{S/kg char daf} = 3,5 + 1,33 \cdot T + 0,43 \cdot \text{H}_2\text{O/O}_2 + 1,04 \cdot \text{RG} + 0,46 \cdot T \cdot \text{RG} + 0,31 \cdot \text{H}_2\text{O/O}_2 \cdot \text{RG}$$

(Ec. 15)

Como se observa en la ecuación 15, los coeficientes de los tres factores son positivos, por lo que un aumento en su valor se traduce en un aumento del rendimiento a H_2S en el proceso. Aunque la síntesis de H_2S se produce mayoritariamente a través de una reacción de equilibrio exotérmica (ver Anexo A.2.1.1), es decir favorecida a bajas temperaturas, en este caso no se ha alcanzado el equilibrio en el proceso, por lo que un aumento de la temperatura incrementa la velocidad de dicha reacción, haciendo que se produzca una mayor cantidad de H_2S . Además, el aumento de la RG y de la relación $\text{H}_2\text{O/O}_2$ también favorecen la formación de H_2S , ya que en ambos casos se está aumentando la presencia de vapor de agua en el medio gasificante, necesario para que se lleve a cabo la citada reacción.

El efecto de los factores se ve envuelto en distintas interacciones. La Figura 24 muestra la interacción que se produce entre la temperatura del lecho y la RG: el efecto positivo de la RG sobre la producción de H_2S se intensifica a altas temperaturas, ya que se tiene una mayor velocidad de reacción.

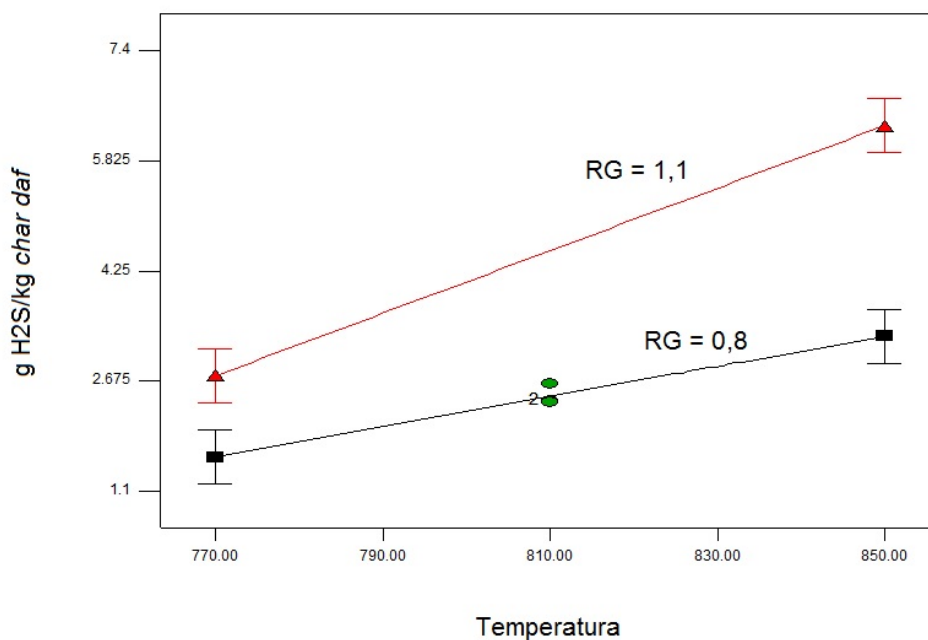


Figura 24. Interacción entre la temperatura del lecho y la relación gasificante (RG) sobre la producción de H_2S en la gasificación de char para una relación molar $\text{H}_2\text{O/O}_2=2$.

Por otro lado, la Figura 25 muestra la interacción existente entre la relación molar H_2O/O_2 y la RG.

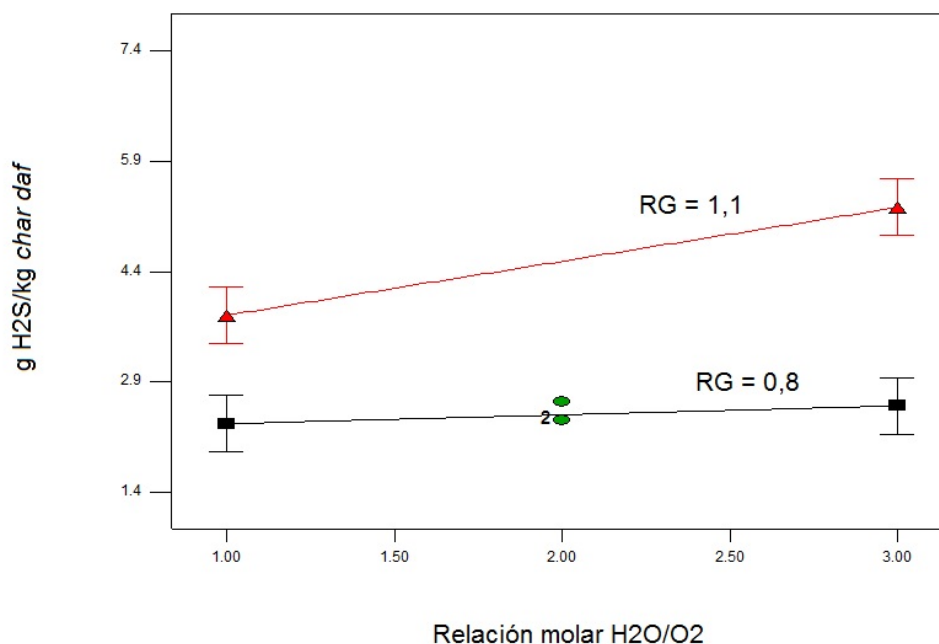


Figura 25. Interacción entre la relación molar H_2O/O_2 y la relación gasificante (RG) sobre la producción de H_2S en la gasificación de char para una temperatura=810 °C.

Cuando se trabaja con el mínimo valor de RG, el incremento de la relación H_2O/O_2 apenas repercute en la formación de H_2S , lo que significa que el exceso de vapor de agua alimentado al aumentar la relación H_2O/O_2 se está consumiendo en otras reacciones antes que en la formación de H_2S . Sin embargo, cuando se trabaja con el máximo valor de RG y se incrementa la relación H_2O/O_2 , se alcanza suficiente exceso de vapor de agua como para que repercuta positivamente en la formación de H_2S .

3.4. Poder calorífico inferior del gas

El poder calorífico de un gas (PCI) es un parámetro clave si se piensa en su posible uso como combustible. Este parámetro depende exclusivamente de la composición del gas en cuestión. Sólo los compuestos susceptibles de ser oxidados, en este caso H_2 , CO , CH_4 y C_2H_x , contribuyen a incrementar el PCI del gas, mientras que tanto la presencia de CO_2 (que no se puede oxidar más) como la de N_2 (gas inerte) supone un efecto de dilución del gas, es decir, contribuyen a disminuir el contenido energético del mismo.

Como se muestra en la ecuación 16, y de acuerdo con el análisis de varianza, los factores que influyen de forma significativa y lineal en el PCI del gas producto de la gasificación del *char* son la temperatura del lecho y la relación molar H_2O/O_2 .

$$\text{PCI gas (MJ/m}^3\text{N)} = 5,01 + 0,64 \cdot \text{Temperatura} + 0,13 \cdot H_2O/O_2 \quad (\text{Ec. 16})$$

Los coeficientes de los dos factores involucrados son positivos, por lo que un aumento del valor de cada uno de ellos favorece que el gas producto de la gasificación de *char* cuente con un PCI más alto. Además, la temperatura es el factor que más afecta al contenido energético del gas.

La Figura 26 muestra la variación del PCI del gas con respecto a la temperatura del lecho.

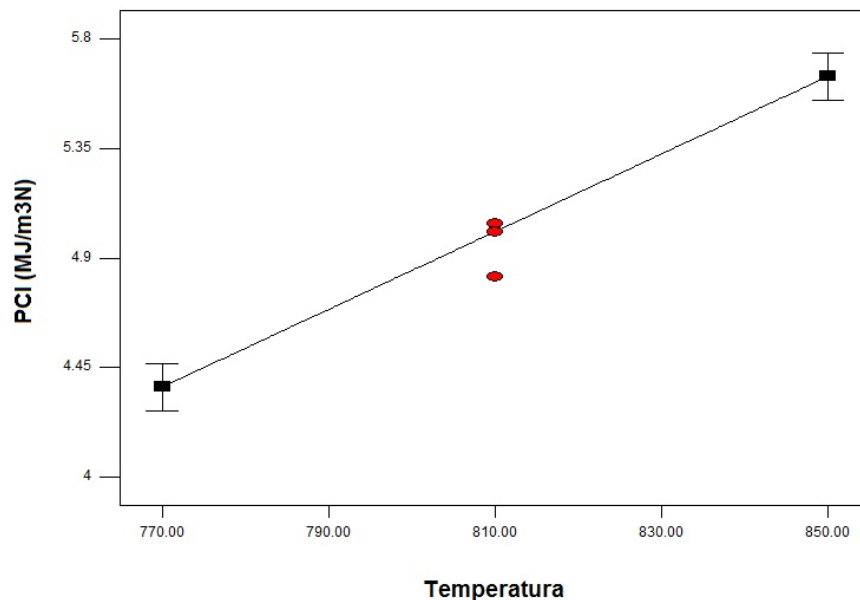


Figura 26. Poder calorífico inferior del gas obtenido en la gasificación de *char* en función de la temperatura del lecho para una relación $H_2O/O_2=2$ y $RG=0,95$.

Los trabajos consultados en la bibliografía sobre el estudio de la gasificación de biomasa^{14, 30, 32} y de *char* de biomasa³⁵ muestran una tendencia contraria en la variación del PCI del gas con la temperatura. Pinto y cols.³⁰ y Franco y cols.³² se centraron en la disminución de la concentración de hidrocarburos ligeros con la temperatura para justificar las variaciones observadas en el PCI del gas, ya que son los compuestos con mayor contenido energético del mismo. Trabajando en un intervalo de temperatura similar al del presente trabajo (entre 750 °C y 850 °C), Pinto y cols.³⁰ obtuvieron concentraciones de CH_4 y C_2H_x entre 17-18 % vol. y 10-16 % vol. respectivamente (en base libre de N_2 y humedad). Por su parte, y en el mismo intervalo de temperatura,

Franco y cols.³² obtuvieron concentraciones de estos gases en el rango de 12-15 % vol. para el CH_4 y de 3-5 % vol. para los hidrocarburos ligeros. En cuanto a la gasificación de *char* de biomasa, Yan y cols.³⁵ observaron, para el mismo rango de temperatura, concentraciones de CH_4 entre 1,7-4,6% vol. y de C_2H_4 entre 4-8,6% vol., encontrando una leve disminución del PCI con la temperatura. Como puede observarse en la Tabla 5, los valores de concentración de CH_4 y C_2H_x obtenidos en este estudio de gasificación de *char* son mucho menores que los datos que acaban de citarse (CH_4 : 0,9-1,5% vol. libre de N_2 y humedad y un máximo de 0,03% vol. de C_2H_4 , siendo la concentración de los demás hidrocarburos ligeros prácticamente indetectable), por lo que la contribución de estos compuestos al PCI del gas es mínima.

Por tanto, para justificar la variación del PCI del gas con la temperatura debe tenerse en cuenta la evolución de los demás compuestos gaseosos, cuya concentración es mucho mayor. Tanto el contenido de H_2 como el de CO aumentan con la temperatura, mientras que la fracción de CO_2 disminuye notablemente (ver Tabla 5), de ahí el aumento del PCI del gas con la temperatura.

Como se observa en la ecuación 16, el PCI del gas también se ve afectado por la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. La Figura 27 muestra la relación entre esta variable y dicho factor.

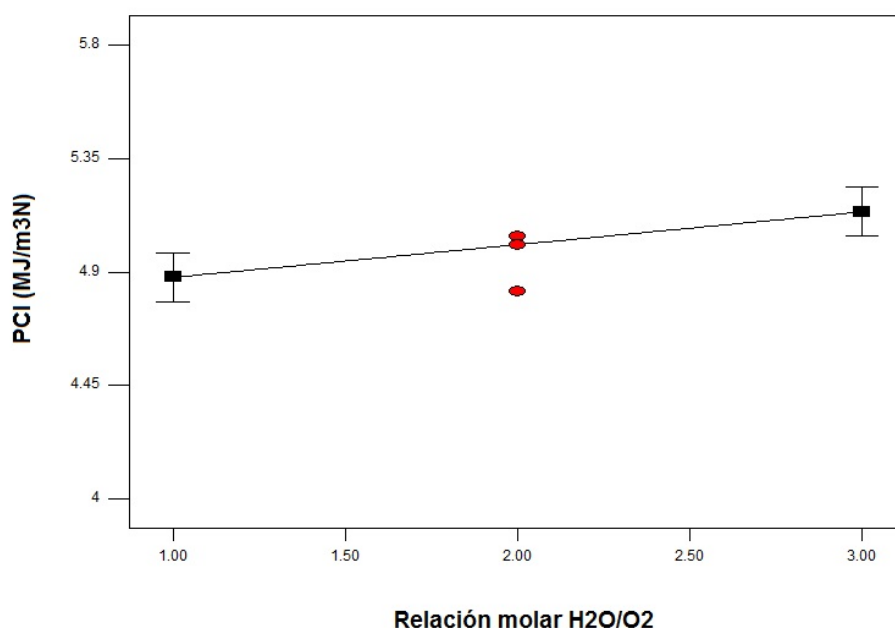


Figura 27. Poder calorífico inferior del gas obtenido en la gasificación de *char* en función de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ para una temperatura=810 °C y $\text{RG}=0,95$.

En la Figura 27 se observa que una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ más alta contribuye a aumentar el PCI del gas de salida. Esta tendencia coincide con la obtenida por Gil y cols.¹⁴ y Hernández y cols.¹⁹ en sus estudios de gasificación de biomasa con mezclas de

aire y vapor de agua. Según explican estos autores, una mayor cantidad de O_2 (o lo que es lo mismo, una relación H_2O/O_2 más baja) favorece la combustión completa de los compuestos gaseosos que aportan valor energético al gas, impidiendo su posterior aprovechamiento energético. Además, un incremento de la cantidad de vapor de agua (o lo que es lo mismo, una relación H_2O/O_2 más alta) hace que aumenten tanto la concentración de H_2 como la de CO , a la vez que disminuye la de CO_2 (ver Tabla 5), provocando un incremento del PCI del gas.

3.5. Rendimiento energético

El rendimiento energético de la gasificación representa la fracción de la energía contenida en la materia prima que se recupera en forma de gas producto. Experimentalmente el rendimiento energético obtenido se encuentra entre el 35,5% y el 60,9%. En general, el rango de valores obtenido por otros autores es bastante superior al alcanzado en el presente trabajo. En los estudios que utilizaban biomasa como materia prima, Gil y cols.¹⁴ consiguieron un rendimiento energético que variaba entre el 60 y el 97%; Pinto y cols.³⁰, entre el 48 y el 90% (dependiendo del tipo de biomasa empleado) y Franco y cols.³², entre el 70 y el 92%.

De acuerdo con el análisis ANOVA, los tres factores estudiados afectan significativamente y de forma lineal al rendimiento energético del proceso. En la ecuación 17 se muestra dicha dependencia lineal.

$$\text{Rto. energético (\%)} = 46,99 + 10,37 \cdot \text{Temperatura} + 1,04 \cdot H_2O/O_2 + 1,21 \cdot RG \quad (\text{Ec. 17})$$

Tal y como se deduce de la ecuación 17, la temperatura es de nuevo el factor con mayor influencia en la variable respuesta, ya que presenta el mayor coeficiente asociado. La Figura 28 muestra la variación del rendimiento energético con respecto a la temperatura del lecho.

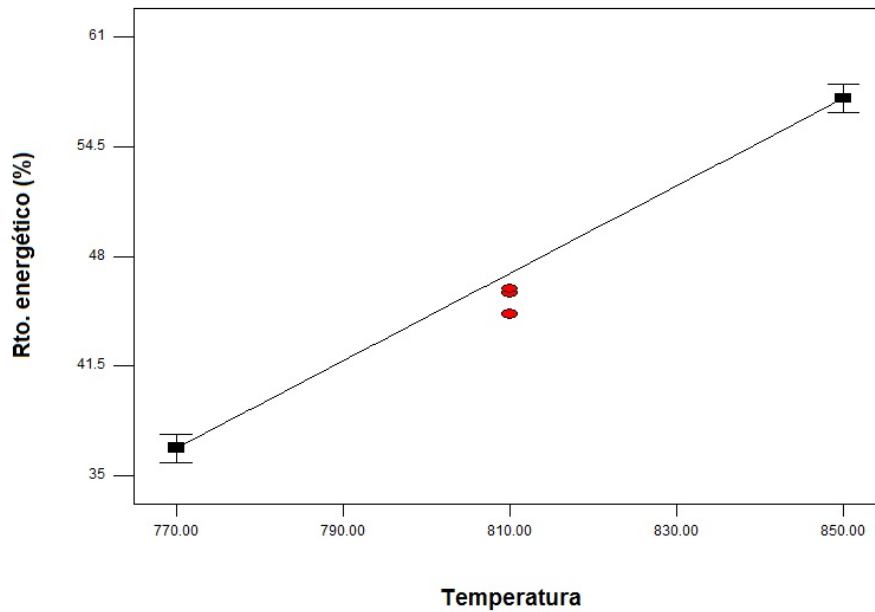


Figura 28. Rendimiento energético (%) en la gasificación de char en función de la temperatura del lecho para una relación $H_2O/O_2=2$ y $RG=0,95$.

Como ya se explicó anteriormente en los apartados 3.1.2 y 3.4, un incremento de temperatura hace que se genere una mayor cantidad de gas y que su poder calorífico también sea más alto. El rendimiento energético es directamente proporcional a ambos parámetros, de ahí el claro aumento que se observa en él cuando aumenta la temperatura de gasificación.

Los resultados obtenidos por Gil y cols.¹⁴ muestran el mismo comportamiento del rendimiento energético con la temperatura, aludiendo a las mismas razones. Pinto y cols.³⁰ y Franco y cols.³² también encontraron un ascenso del rendimiento energético con la temperatura, a pesar de la influencia negativa de la misma en el PCI del gas.

En cuanto a la relación existente entre el rendimiento energético y la relación H_2O/O_2 , la tendencia observada es la que se muestra en la Figura 29.

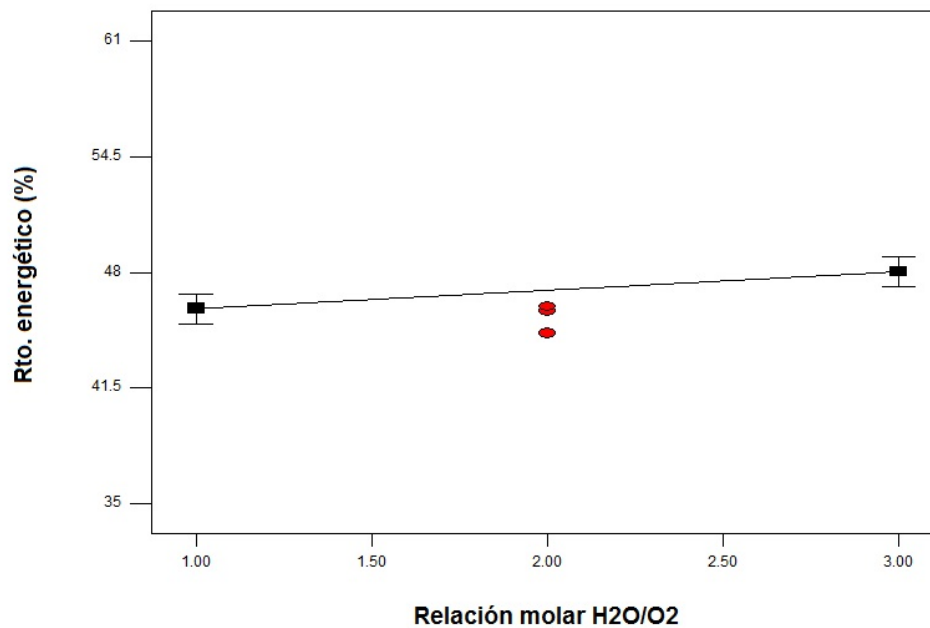


Figura 29. Rendimiento energético (%) en la gasificación de char en función de la relación H_2O/O_2 para una temperatura=810 °C y $RG=0,95$.

Como se observa en la Figura 29, un incremento de la relación H_2O/O_2 se traduce en un ligero aumento del rendimiento energético, mucho menos acusado que el originado por efecto de la temperatura (Figura 28). Esto se debe a que la relación H_2O/O_2 afecta únicamente al PCI del gas, mientras que la temperatura influye tanto en el volumen de gas producido como en su PCI, por lo que su influencia en el rendimiento energético es mucho más significativa.

Por último, la variación del rendimiento energético en función de la relación gasificante (RG) se muestra en la Figura 30.

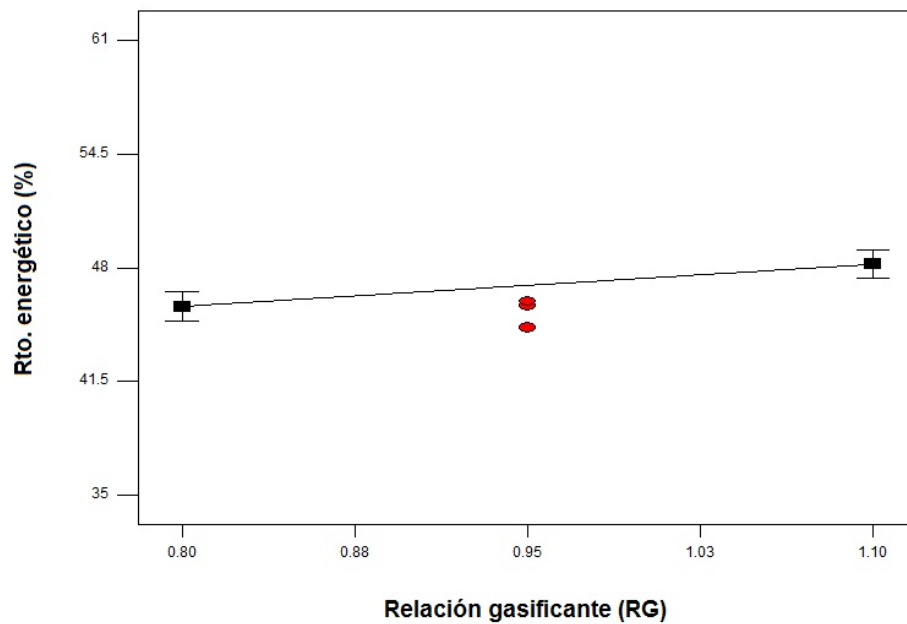


Figura 30. Rendimiento energético (%) en la gasificación de char en función de la relación gasificante (RG) para una temperatura=810 °C y relación $H_2O/O_2=2$.

Como se observa al comparar los coeficientes de la ecuación 17, así como las pendientes de las rectas mostradas en las Figuras 29 y 30, las influencias relativas de RG y de H_2O/O_2 en el rendimiento energético son muy similares. De nuevo, la escasa influencia que la relación gasificante ejerce sobre el rendimiento energético se explica porque dicho factor sólo afecta a uno de los dos parámetros que intervienen en su cálculo (en este caso, a la cantidad de gas producida). Este resultado no coincide con los mostrados por Gil y cols.¹⁴ ni por Pinto y cols.³⁰ Los primeros obtuvieron una disminución del rendimiento energético en el rango de RG entre 0,6 y 1,8. Por su parte, Pinto y cols.³⁰ mostraron una tendencia no lineal en la relación entre el rendimiento energético y RG, aunque su intervalo de estudio no coincidía con el que se ha utilizado en el presente trabajo. Para una RG entre 1,1 y 1,3 estos autores comprobaron que el rendimiento energético disminuía con el aumento de la RG; sin embargo, a partir de una RG de 1,3, esta tendencia se invertía y el rendimiento energético comenzaba a aumentar. Por tanto, la influencia de RG en el rendimiento energético depende claramente del rango de estudio elegido.

3.6. Conversión del carbono a fase gas

La conversión del carbono a fase gas es directamente proporcional a la cantidad de carbono contenida en el gas de salida en forma de distintos compuestos gaseosos: CO, CO₂, CH₄ y otros hidrocarburos ligeros. Por tanto, cabe esperar que esta variable se vea influenciada por los mismos factores que afectan a la producción de dichos

compuestos gaseosos. En el presente trabajo se ha conseguido una conversión de carbono a fase gas entre el 46,7% y el 82,8% dependiendo de las condiciones de operación.

De acuerdo con el análisis ANOVA, los tres factores estudiados afectan de forma significativa a la conversión del carbono a fase gas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la curvatura aparece como un término significativo ($p\text{-valor}=0,0194$), lo que implica que la respuesta de la variable no es lineal con alguno de los factores. Para saber qué factor es el responsable de la curvatura sería necesario ampliar el diseño de experimentos. Aunque en la ecuación 18 se muestra el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, un modelo cuadrático explicaría mejor el comportamiento mostrado por la variable.

$$C \text{ a fase gas (\%)} = 63,86 + 7,92 \cdot \text{Temperatura} - 5,36 \cdot \text{H}_2\text{O/O}_2 + 5,00 \cdot \text{RG} \quad (\text{Ec. 18})$$

Como se observa en la ecuación 18, la temperatura es el factor que ejerce una mayor influencia en esta variable. Tanto un aumento de la temperatura del lecho como de la relación gasificante favorece la conversión a fase gas del carbono contenido en el *char*, mientras que un incremento de la relación molar $\text{H}_2\text{O/O}_2$ provoca el efecto contrario. La Figura 31 muestra la variación de la conversión del carbono a fase gas con respecto a la temperatura del lecho según el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, aunque hay que tener en cuenta que quizás el efecto real de la temperatura no sea lineal, sino cuadrático.

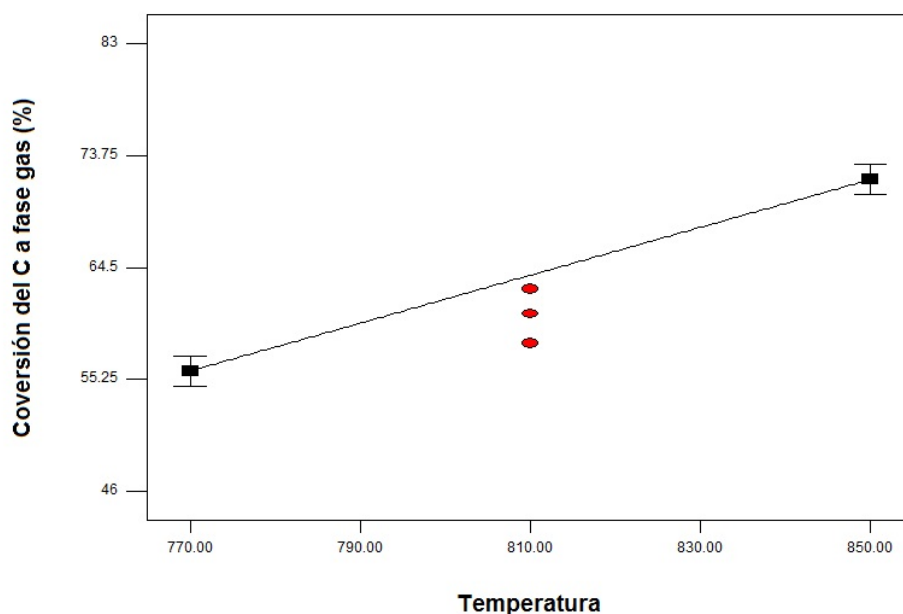


Figura 31. Conversión del carbono a fase gas (%) en la gasificación de *char* en función de la temperatura del lecho para una relación $\text{H}_2\text{O/O}_2=2$ y $\text{RG}=0,95$.

Comparando la Figura 31 con la Figura 2 (rendimiento a sólido) se observa que, lógicamente, una mayor conversión del carbono se corresponde con un menor rendimiento al producto sólido. Con el incremento de temperatura se produce un aumento de la velocidad de las reacciones de gasificación del carbono contenido en el sólido (Tabla A.4),^{14, 35} alcanzándose así una mayor conversión del carbono sólido a fase gas. Durante su estudio de gasificación de *char* derivado de serrín de pino, Yan y cols.³⁵ también observaron una clara influencia de la temperatura en la conversión a fase gas del carbono presente en el *char*, que aumentaba desde un 35,2% hasta un 95,8% (% en masa) cuando la temperatura se incrementaba desde 700 °C hasta 850 °C, así como un descenso del contenido de carbono en el sólido resultante del 55,7% al 3,2% en el mismo rango de temperaturas.

La Figura 32 muestra la tendencia que sigue la conversión del carbono a fase gas con respecto a la relación molar H_2O/O_2 , según el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, aunque hay que tener en cuenta que quizás el efecto real de la relación H_2O/O_2 no sea lineal, sino cuadrático.

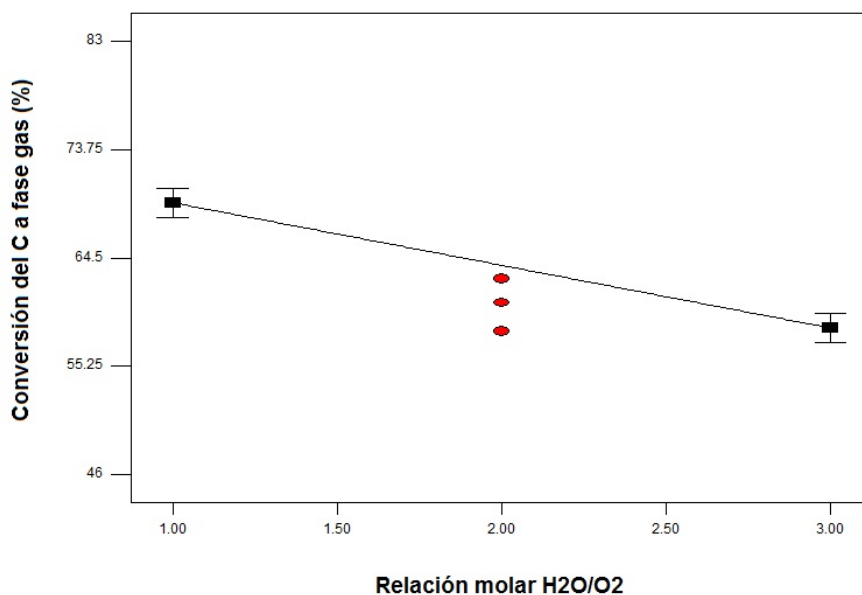


Figura 32. Conversión del carbono a fase gas (%) en la gasificación de *char* en función de la relación H_2O/O_2 para una temperatura=810 °C y RG=0,95.

Como se ha detallado anteriormente, el aumento de la relación H_2O/O_2 resulta desfavorable tanto para la formación de CO como de CO_2 , mientras que origina el efecto contrario en la cantidad de CH_4 producida en el proceso. No obstante, dada la gran diferencia existente entre los rendimientos a dichos óxidos de carbono y a CH_4 , la evolución de la conversión de carbono a fase gas viene fijada por la variación de la producción de CO y de CO_2 , de ahí el descenso observado en dicha variable cuando aumenta la relación H_2O/O_2 .

Por último, la Figura 33 muestra la tendencia que sigue la conversión del carbono a fase gas con respecto a la relación gasificante, según el modelo lineal proporcionado por el análisis ANOVA, aunque hay que tener en cuenta que quizás el efecto real de la relación gasificante no sea lineal, sino cuadrático.

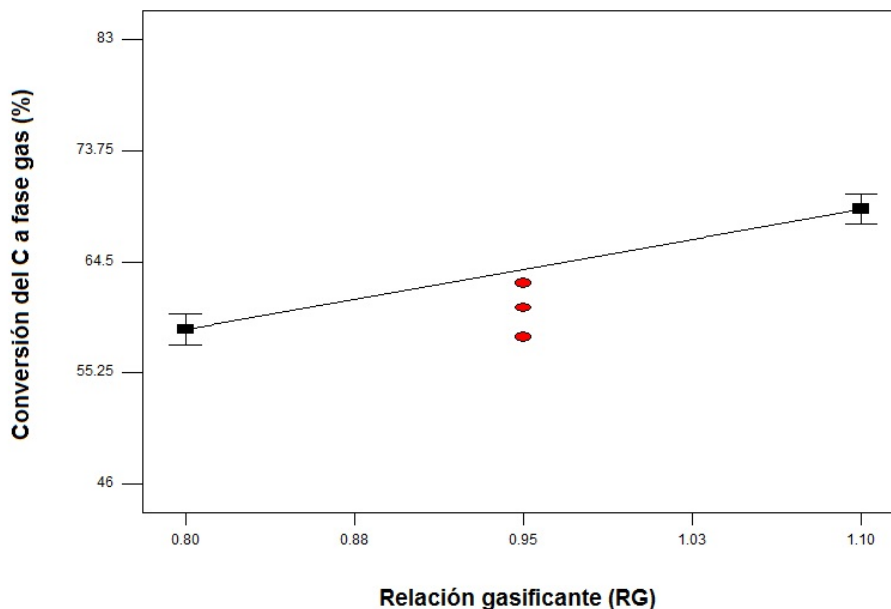


Figura 33. Conversión del carbono a fase gas (%) en la gasificación de char en función de la relación gasificante (RG) para una temperatura=810 °C y relación $H_2O/O_2=2$.

De la misma forma que sucedía con el rendimiento a gas (Figura 3), un aumento de la relación gasificante conduce a un incremento de la conversión de carbono a fase gas. Introducir una mayor cantidad de agente gasificante hace que las reacciones de combustión y reformado con vapor del carbono se lleven a cabo en una mayor extensión, provocando que una mayor cantidad del carbono contenido en el *char* pase a formar parte del gas en forma de CO y CO₂. Además, las reacciones de reformado y combustión de los alquitranes también se verán favorecidas al aumentar la presencia de agente gasificante, incrementándose así la cantidad de carbono que abandona el reactor en forma de gas.

3.7. Comparación entre la gasificación directa de los lodos de EDAR y la gasificación del *char* resultante de la pirólisis de los lodos

El aprovechamiento energético de los lodos de depuradora ha constituido una importante vía de investigación en el Grupo de Procesos Termoquímicos durante los últimos años. Tanto la gasificación como la pirólisis de los lodos de depuradora han sido

ampliamente estudiadas de forma experimental concluyendo que, aunque dichos lodos tienen un importante potencial energético, es necesario seguir mejorando la calidad de los productos obtenidos. La idea de utilizar el *char* resultante de la pirólisis de los lodos como materia prima para el proceso de gasificación surge cuando se plantea una valorización integral de los mismos, es decir, su máximo aprovechamiento.

En este apartado se pretende realizar una breve comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo de gasificación de *char* con los datos obtenidos en estudios anteriores acerca de la gasificación directa de los lodos, trabajando bajo las mismas condiciones de operación.⁴⁴ En la Tabla 7 se recogen dichos resultados.

Tabla 7. Comparación de los resultados obtenidos en la gasificación de lodo y en la gasificación de char de pirólisis de lodo con mezclas de aire enriquecido y vapor de agua.

	Gasificación de lodo con mezclas aire-vapor ⁴⁴	Gasificación de <i>char</i> con mezclas aire enriquecido-vapor
Temperatura (°C)	770 – 850	770 – 850
Relación molar H ₂ O/O ₂	1 – 3	1 – 3
Relación gasificante (RG)	0,8 – 1,1	0,8 – 1,1
Rendimiento a sólido (%)	35,6 – 40,7	73,1 – 81,3
Rendimiento a gas (LN sin N ₂ /g lodo o <i>char</i>)	0,49 – 0,72	0,23 – 0,36
Rendimiento a gas (LN sin N ₂ /g lodo o <i>char</i> <i>daf</i>)	0,89 – 1,32	0,96 – 1,47
Rendimiento a alquitrán (g/m ³ N gas)	10,9 – 45,3	4,0 – 14,1*
Composición media del gas (% vol., base libre de N ₂ y humedad)		
H ₂	23,5 – 47,1	30,0 – 42,3
CO	11,6 – 25,5	17,3 – 36,3
CO ₂	23,7 – 51,2	25,4 – 46,9
CH ₄	4,8 – 8,3	0,9 – 1,5
C ₂ H ₄	2,1 – 3,7	0,01 – 0,03
H ₂ S	0,6 – 0,9	0,09 – 0,4
PCI (MJ/m ³ N)	4,12 – 6,20	4,07 – 5,77
Rendimiento energético (%)	39 – 66	35 – 61
Conversión del carbono a fase gas (% en masa)	62 – 90	47 – 83
Relación H ₂ /CO	1,46 – 3,25	0,94 – 2,33
Relación CO/CO ₂	0,29 – 0,88	0,43 – 1,28

* Realmente son datos de $C_{alquitrán}/m^3N$

Como era de esperar, la gasificación del *char* produce una menor cantidad de gas por gramo de materia prima (entre un 47 y 50% menos). Sin embargo, si se considera el

volumen de gas generado por gramo de biomasa en base libre de cenizas y humedad, se observa un ligero aumento en el caso de la gasificación del *char* con respecto a la gasificación del lodo, lo que podría indicar que la etapa previa de pirólisis provoca cambios estructurales en el lodo que favorecen las posteriores reacciones de gasificación.⁴⁵ Por otro lado, el rendimiento a sólido obtenido en la gasificación de *char* es aproximadamente el doble del que se obtiene en la gasificación de lodo, lo cual se debe fundamentalmente al distinto contenido en cenizas de ambos materiales: 39,04% en el lodo y 74,20% en el *char* (Tablas B.1 y B.4, respectivamente).

Además, igual que ocurre con otros tipos de biomasa, la principal ventaja que presenta la gasificación del *char* de pirólisis de lodo de EDAR frente a la gasificación del propio lodo es la menor formación de alquitranes durante el proceso. Aunque la comparación entre los $g \text{ alquitrán}/m^3N$ para el lodo y $C_{\text{alquitrán}}/m^3N$ para el *char* es, como ya se ha explicado anteriormente, aproximada, los datos obtenidos reflejan una menor formación de alquitranes en el caso de la gasificación de *char*.

La comparación de la composición del gas se ve limitada debido a los distintos caudales de N_2 que se han utilizado, lo que implica una diferente proporción volumétrica en el gas de salida. Sin embargo, la comparación de las relaciones H_2/CO y CO/CO_2 permiten concluir que, aun contando con una relación H_2/CO más alta que en el caso de la gasificación del *char*, con la gasificación directa de los lodos se consigue una relación CO/CO_2 notablemente menor.

En cuanto al PCI del gas y al rendimiento energético del proceso, no se observan grandes diferencias en los resultados obtenidos en ambos casos. Además, los datos del PCI del gas no son totalmente comparables, ya que los caudales de N_2 utilizados en ambos procesos son bastante distintos, lo que conlleva diferentes efectos de dilución del gas. En cuanto a la conversión del carbono a fase gas, se ha obtenido un rango de valores algo mayor en el caso de la gasificación del lodo, ya que el carbono contenido en el *char* forma parte de la materia orgánica menos reactiva del lodo.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo ha consistido en un estudio experimental acerca de la influencia de distintos parámetros de operación (temperatura, relación molar H_2O/O_2 utilizada como agente gasificante y relación entre la cantidad de agente gasificante y cantidad de biomasa alimentada) en el proceso de gasificación del *char* procedente de la pirólisis de lodos de depuradora. Los resultados obtenidos han sido analizados estadísticamente con el objetivo de determinar la influencia relativa de los distintos factores.

En general, los resultados obtenidos siguen las tendencias presentadas por otros autores al variar los citados factores de estudio y el análisis estadístico muestra las siguientes conclusiones:

- La temperatura de gasificación es el factor más influyente en la distribución de productos (rendimiento a sólido, rendimiento a gas y contenido de alquitrán en el producto gaseoso), así como en la producción individual de la mayoría de los compuestos gaseosos (H_2 , CO , C_2H_4 y H_2S) y en otros parámetros importantes como la relación CO/CO_2 del producto gaseoso, su poder calorífico inferior (PCI), el rendimiento energético del proceso y la conversión del carbono a fase gas. Cuando la temperatura se incrementa desde $770\text{ }^{\circ}C$ hasta $850\text{ }^{\circ}C$ el rendimiento a sólido disminuye un 4%, el rendimiento a gas aumenta en torno a un 25% y la cantidad de carbono correspondiente al alquitrán presente en el gas disminuye hasta un 53%. El aumento de temperatura hace que aumente tanto la cantidad generada de H_2 (en un 22%) como de CO (en un 47%, aunque de forma no lineal), así como el PCI del gas (en un 23%), el rendimiento energético del proceso (en un 36%) y la conversión del carbono a fase gas (en un 22%, aunque de forma no lineal). La relación CO/CO_2 en el producto gaseoso también aumenta con la temperatura hasta en un 72% cuando ésta varía de 770 a $850\text{ }^{\circ}C$.
- La relación H_2O/O_2 utilizada como agente gasificante es el factor más influyente en la relación molar H_2/CO en el producto gaseoso y en el rendimiento másico a CH_4 . Por un lado, la relación H_2/CO aumenta hasta un 36% cuando la relación molar H_2O/O_2 varía de 1 a 3. Por otro lado, para valores bajos de la relación H_2O/O_2 (1-2), un aumento de ésta hace que se produzca una mayor cantidad de CH_4 en el proceso de gasificación. Sin embargo, la presencia de curvatura en la respuesta de la variable indica que su evolución con la relación H_2O/O_2 se invierte cuando se trabaja en un rango mayor de la relación H_2O/O_2 (2-3).

- La relación gasificante sólo es el factor más influyente en el rendimiento másico a CO_2 . Un incremento de dicho factor desde 0,8 hasta 1,1 provoca un aumento en la producción de CO_2 del 24%.

Las condiciones de operación óptimas para el proceso de gasificación del *char* derivado de lodos de depuradora dependerán de la futura aplicación que se plantee para el gas producto. Si se piensa en la obtención de energía mediante cámaras o motores de combustión, interesa que los parámetros relacionados con el contenido energético del gas sean lo más altos posible, así como generar un volumen de gas elevado. Tanto el poder calorífico del gas como la producción del mismo alcanzan valores máximos al trabajar con una temperatura de 850 °C. Además, la presencia de alquitrán en el gas, responsable de problemas operacionales en los equipos utilizados en el proceso o en los equipos donde se desee utilizar el gas obtenido, se reduce con el aumento de temperatura. Una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ alta también contribuye a aumentar el poder calorífico del gas, pero favorece la formación de alquitrán, por lo que podría ser conveniente trabajar con un valor medio, en torno a 2, para evitar un exceso de alquitranes en el gas. Además, tanto el rendimiento energético como la producción de gas se ven beneficiados por el aumento de la relación gasificante, de forma que fijar este factor en el máximo del rango estudiado (1,1) sería conveniente para este fin.

Por otra parte, si el gas producto de la gasificación de *char* fuera a utilizarse como materia prima (gas de síntesis) en procesos industriales como la producción de amoníaco, metanol o el proceso Fischer-Tropsch, el parámetro clave es la relación H_2/CO . Valores de este parámetro en torno a 2 son habitualmente necesarios en estos procesos, lo cual se consigue operando a temperaturas bajas (770°C) y con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ igual a 3.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Kiely, G., Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Ed. McGraw-Hill: Buenos Aires, 1999.
2. Fytili, D.; Zabaniotou, A., Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, 12, 116-140.
3. Plan de Gestión de Residuos de Aragón, Ed. Observatorio de Medio Ambiente, 2006.
4. Rulkens, W., Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. *Energy and Fuels* **2008**, 22 (1), 9-15.
5. Romdhana, M. H.; Lecomte, D.; Ladevie, B.; Sablayrolles, C., Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge. *Process safety and environmental protection* **2009**, 87, 377-386.
6. Sahlström, L.; Aspan, A.; Bagge, E.; Danielsson-Tham, M-L.; Albiñ, A., Bacterial pathogens incidence in sludge from Swedish sewage treatment plants. *Water research* **2004**, 38, 1989-1994.
7. Watanabe, H.; Kitamura, T.; Ochi, S.; Ozaki, M., Inactivation of pathogenic bacteria under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Science and Technology* **1997**, 36 (6-7), 25-32.
8. Perfil Ambiental de España, Medio Ambiente Rural y Marino (MARM), 2010. Disponible en: http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/informacion-ambiental-indicadores-ambientales/2_7Residuos_tcm7-161525.pdf [Consultado en abril de 2013].
9. Ley de Residuos 10/1998, de 21 de abril.
10. Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR 2008-2015); Resolución de 20 de enero de 2009 de la Secretaría de Estado de Cambio Climático (BOE núm. 49 de 26 de febrero de 2009).
11. RD, Real Decreto 1310/1991, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario (BOE núm. 262 de 1 de noviembre de 1990).
12. Directiva 86/278/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986. Disponible en: http://europa.eu/legislation_summaries/agriculture/environment/l28088_es.htm# [Consultado en enero de 2013].
13. Werther, J.; Ogada, T., Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* **1999**, 25, (1), 55-116.

14. Gil, J.; Aznar, M. P.; Caballero, M.; Francés, E.; Corella, J., Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions. *Energy and Fuels* **1997**, 11 (6), 1109-1118.
15. Schuster, G.; Löffler, G.; Weigl, K.; Hofbauer, H., Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study. *Bioresource Technology* **2001**, 77, 71-79.
16. Puig-Arnavat, M.; Bruno, J. C.; Coronas, A., Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, 14, 2841-2851.
17. Devi, L.; Ptasiński, K. J.; Janssen, F. J. J. G., A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification process. *Biomass and Bioenergy* **2003**, 24 (2), 125-140.
18. McKendry, P., Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology* **2002**, 83, 55-63.
19. Hernández, J. J.; Aranda, G.; Barba, J.; Mendoza, J. M., Effect of steam content in the air-steam flow on biomass entrained flow gasification. *Fuel Processing Technology* **2012**, 99, 43-55.
20. Sousa LCR. Gasification of wood, urban wastewood (Altholz) and other wastes in a fluidised bed reactor. *Technische Wissenschaften ETH Zurich*; 2001.
21. Anna, P.; Sylwester, K.; Włodzimierz, B., Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste. *Fuel Processing Technology* **2006**, 87, 33-223.
22. Li, C.; Suzuki, K., Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, 13, 594-604.
23. Bui, T.; Loof, R.; Bhattacharya, SC., Multi-stage reactor for thermal gasification of wood. *Energy* **1994**, 19 (4), 397-404.
24. Corella, J.; Toledo, J. M.; Molina, G., Calculation of the conditions to get less than 2 g/m³N in a fluidized bed biomass gasifier. *Fuel Processing Technology* **2006**, 87, 841-846.
25. Hasler, P.; Nussbaumer, Th., Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* **1999**, 16, 385-395.
26. Baker, E.G.; Brown, M.D.; Elliot, D.C.; Mudge, L.K., Characterization and treatment of tars from biomass gasifiers. *AIChE* **1988**, Summer National Meeting, 1-11.
27. Narváez, I.; Orío, A.; Aznar, M. P.; Corella, J., Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality

- of the produced raw gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 2110-2120.
28. Kinoshita, C.M.; Wang, Y.; Zhou, J., Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1994**, 29, (2), 169-181.
29. Brage, C.; Yu, Q.; Chen, G.; Sjöström, K., Tar evaluation profiles obtained from gasification of biomass and coal. *Biomass and Bioenergy* **2000**, 18, 87-91.
30. Pinto, F.; Franco, C.; Rui Neto, A.; Tavares, C.; Dias, M.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I., Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastic wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system. *Fuel* **2003**, 82, 1967-1976.
31. Herguido, J.; Corella, J.; González-Saiz, J., Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidised bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1992**, 31, 1274-1282.
32. Franco, C.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I., The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel* **2003**, 82, 835-842.
33. Aznar, M. P.; Corella, J.; Gil, J.; Martín, J. A.; Caballero, M. A.; Olivares, A.; Pérez, P.; Francés, E., Biomass gasification with steam and oxygen mixtures at pilot scale and with catalytic gas upgrading, Part I: performance of the gasifier. *Developments in thermochemical biomass conversion* **1997**, 1194-1208.
34. Gil, J.; Corella, J.; Aznar, M. P.; Caballero, M. A., Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* **1999**, 17, 389-403.
35. Yan, F.; Luo, S.; Hu, Z.; Xiao, B.; Cheng, G, Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 5633-5637.
36. Haykiri-Acma, H.; Yaman, S.; Kucukbayrak, S., Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture. *Energy Conversion and Management* **2006**, 47, 1004-1013.
37. Chaudhari, S. T.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N., Production of hydrogen and/or syngas ($H_2 + CO$) via steam gasification of biomass-derived chars. *Energy and Fuels* **2003**, 17, 1062-1067.
38. Mohd Salleh, M. A.; Kisiki, N. H.; Yusuf, H. M.; Ghani, W. A. K., Gasification of biochar from empty fruit bunch in a fluidized bed reactor. *Energies* **2010**, 3, 1344-1352.
39. Mitsuoka, K.; Hayasi, S.; Amano, H.; Kayahara, K.; Sasaoaka, E.; Azhar Uddin, Md., Gasification of woody biomass char with CO_2 : the catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 26-31.

40. Nilsson, S.; Gómez-Barea, A.; Fuentes Cano, D., Gasification reactivity of char from dried sewage sludge in a fluidized bed. *Fuel* **2012**, 92, 346-353.
41. Nilsson, S.; Gómez-Barea, A.; Ollero, P., Gasification of char from dried sewage sludge in fluidized bed: reaction rate in mixtures of CO₂ and H₂O. *Fuel* **2013**, 105, 764-768.
42. He, P.; Luo, S.; Cheng, G.; Xiao, B.; Cai, L.; Wang, J., Gasification of biomass char with air-steam in a cyclone furnace. *Renewable Energy* **2012**, 37, 398-402.
43. Diseño de experimentación en "Simulación y optimización de procesos químicos", en *Ingeniería química*. Universidad de Zaragoza, EINA, Departamento Ingeniería química. Zaragoza, 2006.
44. Noemí Gil Lalaguna. Trabajo Fin de Máster. Máster Universitario de Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza. Diciembre 2010.
45. Gil-Lalaguna, N.; Ruiz, V.; Sánchez, J. L.; Murillo, M. B.; Gea, G., Valorization of char from sewage sludge pyrolysis by means of gasification. Proceedings of the 21st European Biomass Conference & Exhibition.